

Aktenzeichen: 199 04 317.5



Zitenzier

Im Auftrag

Der Präsident

Deutsches Patent- und Markenamt

München, den 27. Januar 2000



erhalten.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig die Symbole C 09 D 175/04, B 05 D 7/16 und B 05 D 7/26 der Internationalen Patentklassifikation

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlage dieser Patentanmeldung.

am 28. Januar 1999 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

"Aus mindestens vier Komponenten bestehendes Beschichtungsmittel, Verfahren zu seiner Herstellung sowie seine Verwendung"

unter der Bezeichnung

Die BASF Coatings AG in Münster, Westfalen/Deutschland hat eine Patentanmeldung



# Beschneigung

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



EP 00 / 534

ESV

11. Feb. 2000

24

EPO - Munich

|                   |           |
|-------------------|-----------|
| W.T.P.O.          | PCT       |
| REC'D 27 MAR 2000 | 99/889647 |

BUNDESPUBLIK DEUTSCHLAND

Aus mindestens vier Komponenten bestehendes Beschichtungsmittel, Verfahren zu seiner Herstellung sowie seine Verwendung

5 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein aus mindestens vier Komponenten bestehendes Beschichtungsmittel, enthaltend eine Komponente (I), enthaltend mindestens ein oligomeres oder polymeres Harz mit funktionellen Gruppen, die mit Isocyanatgruppen reagieren, als Bindemittel (A), eine Komponente (II), enthaltend mindestens ein Polysocyanat als Vernetzungsmittel (F), und eine Komponente (III), welche Wasser enthält. Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung dieser Beschichtungsmittel sowie die Verwendung der Beschichtungsmittel in der Autoserienlackierung, der Reparaturlackierung sowie für die Beschichtung von Kunststoffen sowie als Decklacke oder Füller.

15 Beschichtungsmittel der eingangs genannten Art, worin die Komponente (III) keine Bindemittel (A) enthält, sind aus der Patentschrift US-A-5,466,745 bekannt. Sie dienen u.a. der Herstellung von Klarlacken. Deren Oberflächen können aber noch nicht alle Qualitätsanforderungen erfüllen, weil sie Nadelstiche (pinholes) und Blasen (blisters) aufweisen.

20 Beschichtungsmittel der eingangs genannten Art, worin die Komponente (III) gelöste oder dispergierte Bindemittel (A) enthält, sind aus den deutschen Patentschriften DE-A-195 42 626 oder DE-A-44 21 823 bekannt. Diese bekannten Beschichtungsmittel weisen bereits vergleichsweise geringe Oberflächenprobleme, wie Kocher oder Strukturen, sowie hinsichtlich des Glanzes, der Ausspannung, der Spritzsicherheit, der Fülle, der Witterungsbeständigkeit und anderer wichtiger technologische Eigenschaften ein gutes Eigenschaftsprofil auf.

30 Die stetig strenger werdenden Anforderungen des Marktes machen es indes notwendig, daß diese bekannten Beschichtungsmittel in ihrer Homogenität, ihrer Standsicherheit, ihrer Handhabung und ihrer Kochergrenzen noch weiter verbessert werden. Außerdem soll der Lösemittelgehalt noch weiter abgesenkt werden, als dies bislang möglich war. Des weiteren

sollen die resultierenden Beschichtungen eine noch höhere Benzingbeständigkeit und einen noch geringeren Grauschleier aufweisen.

Diese bekannten Beschichtungsmittel bzw. deren Komponente (III) enthalten in Wasser gelöste oder dispergierte Bindemittel, welche im gelösten oder dispergierten Zustand, insbesondere bei längerer Lagerung, von Mikroorganismen befallen und zerstört werden, wodurch die betreffende Komponente (III) der Beschichtungsmittel unbrauchbar wird und entsorgt werden muß, was sowohl in technischer als auch in wirtschaftlicher Hinsicht ein schwerwiegender Nachteil ist.

Wird die befallene Komponente (III) dennoch verwendet, liefert sie Beschichtungen, insbesondere Klarlacke, welche den Anforderungen der Anwender, insbesondere in der Automobilindustrie, nicht mehr entsprechen.

15 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein neues Beschichtungsmittel zu finden, welches die vorstehend geschilderten Nachteile nicht mehr länger aufweist, sondern in erheblich geringerem Ausmaß oder gar nicht mehr von Mikroorganismen befallen wird und daher eine höhere Lagerstabilität der betreffenden Komponente aufweist, wobei die vorteilhaften Eigenschaften der bekannten Beschichtungsmittel zumindest erhalten bleiben, wenn nicht gar weiter verbessert werden sollen.

Demgemäß wurde das neue, aus mindestens vier Komponenten bestehende Beschichtungsmittel gefunden, welches

25 (I) eine Komponente, enthaltend mindestens ein oligomeres oder polymeres Harz mit funktionellen Gruppen, die mit Isocyanatgruppen reagieren, als Bindemittel (A),

(II) eine Komponente, enthaltend mindestens ein Polyisocyanat als Vernetzungsmittel (F),

30

(III) eine Komponente, welche Wasser enthält und im wesentlichen frei von hierin gelösten oder dispergierten Acrylatcopolymerisaten (A) ist, und

(IV) eine feinteilige, feste Komponente, welche mindestens ein wasserlösliches oder dispergierbares, feinteiliges, festes Bindemittel (A) enthält,

enthält.

Im folgenden wird das neue, aus mindestens vier Komponenten bestehende Beschichtungsmittel der Kürze halber als „erfindungsgemäßes Beschichtungsmittel“ bezeichnet.

Die vorliegende Erfindung betrifft außerdem ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel sowie deren Verwendung in der Autoserienlackierung, der Reparaturlackierung und der Beschichtung von Kunststoffen als Decklacke oder Füller.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel zeichnen sich überraschenderweise durch ein Eigenschaftsprofil aus, das insbesondere hinsichtlich des Glanzes, der Fülle, der geringeren Koehreignung, der Spritzsicherheit und des Verlaufs sowie der Witterungsbeständigkeit gegenüber dem Stand der Technik verbessert ist.

Der besondere Vorteil des erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel liegt zum einen darin, daß die Komponente (III) im wesentlichen frei ist von gelösten oder dispergierten Acrylatcopolymerisaten (A), so daß sie auch bei längerer Lagerung nicht mehr oder nur noch in einem Ausmaß von Mikroorganismen befallen wird, der ihre anwendungstechnischen Eigenschaften nicht spürbar schädigt. Zum anderen liegt der besondere Vorteil der erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel darin, daß die Komponente (IV) besonders lange gelagert werden kann, ohne daß sie ihre anwendungstechnischen Eigenschaften in Mitleidenschaft gezogen werden. Desweiteren kann sie als feinteiliger

Festkörper besonders einfach und leicht dem Beschichtungsmittel, insbesondere der Komponente (III), zudosiert werden.

Es ist außerdem überraschend, daß die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel aus den mindestens vier Komponenten durch einfaches Mischen hergestellt werden können, ohne daß aufwendige Apparaturen zum Mischen bzw. Dispergieren erforderlich sind, wie sie beispielsweise in der deutschen Patentschrift DE-A-195 10 651 beschrieben werden. Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel eignen sich daher insbesondere auch für den Bereich der Autoreparaturlackierung, da sie vom Lackierer direkt vor ihrer Applikation durch einfaches Mischen der Komponenten hergestellt und bei niedrigen Temperaturen ausgehärtet werden können.

Vorteilhaft ist außerdem, daß die aus den mindestens vier Komponenten hergestellten, erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel nur einen geringen Gehalt an flüchtigen organischen Lösemitteln aufweisen, obwohl die Beschichtungsmittel unter Verwendung organisch gelöster bzw. dispergierter Bindemittel und Vernetzer hergestellt werden.

Darüber hinaus gewährleisten die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel eine hohe Variabilität, da nicht nur für wäßrige Beschichtungsmittel empfohlene Vernetzungsmittel, Pigmente und Additive, sondern auch solche, die in konventionellen Systemen verwendet werden, eingesetzt werden können.

Schließlich zeichnen sich die erfindungsgemäßen Komponenten der erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel durch eine sehr gute Lagerstabilität aus, die der von konventionellen Beschichtungsmitteln entspricht.

Der erfindungswesentliche Bestandteil des erfindungsgemäßen Beschichtungsmittels ist seine feinteilige, feste Komponente (IV), welche mindestens ein wasserlösliches oder dispergierbares, feinteiliges, festes Bindemittel (A) enthält.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden feinteiligen, festen Bindemittel (A) sind oligomere oder polymere Harze mit funktionellen Gruppen, die mit Isocyanatgruppen reagieren.

Beispiele geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender funktioneller Gruppen, die mit Isocyanatgruppen reagieren, sind Epoxy-, Amino-, Thio- und/oder Hydroxylgruppen, von denen die Hydroxylgruppen besonders vorteilhaft sind und daher erfindungsgemäß besonders bevorzugt werden.

Somit handelt es sich bei den erfindungsgemäß bevorzugten feinteiligen, festen Bindemitteln (A) um hydroxylgruppenhaltige oligomere oder polymere Harze.

Beispiele geeigneter erfindungsgemäß bevorzugter feinteiliger, fester Bindemittel (A) sind hydroxylgruppenhaltige lineare und/oder verzweigte und/oder blockartig, kammartig und/oder statisch aufgebaute Poly(meth)acrylate oder Acrylacopolymerisate, Polyester, Alkylde, Polyurethane, acrylierte Polyurethane, acylierte Polyester, Polylactone, Polycarbonate, Polyether, Epoxidharz-Amin-Addukte, (Meth)Acryladiole, partiell verseifte Polyvinylester oder Polyharnstoffe, von denen die Acrylacopolymerisate, die Polyester, die Polyurethane, die Polyether und die Epoxidharz-Amin-Addukte besonders vorteilhaft sind und deshalb besonders bevorzugt verwendet werden.

Hinsichtlich der Herstellbarkeit, der Handhabung und der besonders vorteilhaften Eigenschaften der hiermit hergestellten erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel bieten die Acrylacopolymerisate, die Polyester und/oder die Polyurethane, insbesondere aber die Acrylacopolymerisate, ganz besondere Vorteile, weswegen sie erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt verwendet werden.

Neben dem Hydroxylgruppen können die feinteiligen, festen Bindemittel (A) noch andere funktionelle Gruppen wie Acryloyl-, Amid-, Imid-, Carbonat- oder Epoxidgruppen enthalten.

Erfindungsgemäß sind die feinteiligen, festen Bindemittel (A) für sich gesehen in Wasser löslich oder dispergierbar.

Beispiele geeigneter wasserlöslicher oder -dispergierbarer, fester Bindemittel (A) enthalten entweder

(i) funktionelle Gruppen, die durch Neutralisationsmittel und/oder Quaternisierungsmittel in Kationen überführt werden können, und/oder funktionelle Gruppen

10 oder

(ii) funktionelle Gruppen, die durch Neutralisationsmittel in Anionen überführt werden können, und/oder anionische Gruppen

15 und/oder

(iii) nichtionische hydrophile Gruppen.

Beispiele geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender funktioneller Gruppen (i), die durch Neutralisationsmittel und/oder Quaternisierungsmittel in Kationen überführt werden können, sind primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppen, sekundäre Sulfidgruppen oder tertiäre Phoshynggruppen, insbesondere tertiäre Aminogruppen oder sekundäre Sulfidgruppen.

Beispiele geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender kationischer Gruppen (i) sind primäre, sekundäre, tertiäre oder quaternäre Ammoniumgruppen, tertiäre Sulfoniumgruppen oder quaternäre Phosphoniumgruppen, vorzugsweise quaternäre Ammoniumgruppen oder quaternäre Ammoniumgruppen, tertiäre Sulfoniumgruppen, insbesondere aber tertiäre Sulfoniumgruppen.

Beispiele geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender funktioneller Gruppen (ii), die durch Neutralisationsmittel in Anionen überführt werden können, sind Carbonsäure-, Sulfonsäure- oder Phosphonsäuregruppen, insbesondere Carbonsäuregruppen.

5 Beispiele geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender anionischer Gruppen (ii) sind Carboxylat-, Sulfonat- oder Phosphonatgruppen, insbesondere Carboxylatgruppen.

Beispiele geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender nichtionischer hydrophiler Gruppen (iii) sind Polyethergruppen, insbesondere Poly(alkylenether)gruppen.

10 Hinsichtlich der Herstellbarkeit, der Handhabung und der besonders vorteilhaften Eigenschaften der hiermit hergestellten erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel bieten die feinteiligen, festen Bindemittel (A), welche die anionenbildenden Gruppen und/oder Anionen (ii), insbesondere die Carbonsäure- und/oder die Carboxylatgruppen enthalten, ganz besondere Vorteile, weswegen sie erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt verwendet werden.

Beispiele ganz besonders bevorzugter erfindungsgemäß zu verwendender feinteiliger, fester Bindemittel (A) der letztgenannten Art sind

20 (A1) die nachstehend beschriebenen, Hydroxylgruppen und Carbonsäure- und/oder Carboxylatgruppen enthaltende Acrylacopolymerisate (A1) mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht  $M_n$  zwischen 1.000 und 30.000 Dalton, einer OH-Zahl von 40 bis 200 mg KOH/g und einer Säurezahl von 5 bis 150 mg KOH/g,

25 (A2) die nachstehend bei der Komponente (I) beschriebenen, Hydroxylgruppen und Carbonsäure- und/oder Carboxylatgruppen enthaltende Polyesterharze (A2) mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht  $M_n$  zwischen 1.000 und 30.000 Dalton, einer OH-Zahl von 30 bis 250 mg KOH/g und einer Säurezahl von 5 bis 150 mg KOH/g und/oder



(A3) die nachstehend bei der Komponente (I) beschriebenen, Hydroxylgruppen und Carbonsäure- und/oder Carboxylatgruppen enthaltende Polyurethanharze (A3) mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht  $M_n$  zwischen 1.000 und 30.000 Dalton, einer OH-Zahl von 20 bis 200 mg KOH/g und einer Säurezahl von 5 bis 150 mg KOH/g.

Wegen ihrer vergleichsweise einfachen Herstellung, ihrer bequemen Handhabung, ihres vorteilhaften Eigenschaftsprofils und den besonderen Vorteilen der hiermit hergestellten erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel werden die feinteiligen, festen Acrylatcopolymerisate (A1) ganz besonders bevorzugt verwendet. Überdies zeigt es sich in vielen Fällen, daß allein schon durch die Verwendung der Acrylatcopolymerisate (A1) in feinteiliger, fester Form die Probleme des Befalls durch Mikroorganismen weitgehend und in vielen Fällen sogar völlig gelöst werden können.

15 Als feinteilige, feste Acrylatcopolymerisate (A1) sind alle Acrylatcopolymerisate mit den angegebenen OH-Zahlen, Säurezahlen, Molekulargewichten und Viskositäten geeignet.

20 Insbesondere werden feinteilige, feste Acrylatcopolymerisate (A1) verwendet, die erhältlich sind in Gegenwart mindestens eines Polymerisationsinitiators durch von Polymerisation in Masse, Lösungspolymerisation in einem organischen Lösungsmittel oder einem Lösungsmittelgemisch, durch Emulsionspolymerisation oder Fällungspolymerisation in Wasser

a1) einem von (a2), (a3), (a4), (a5) und (a6) verschiedenen, mit (a2), (a3), (a4), (a5) und (a6) copolymerisierbaren, im wesentlichen säuregruppenfreien (Meth)acrylsäureester oder einem Gemisch aus solchen Monomeren,

a2) einem mit (a1), (a3), (a4), (a5) und (a6) copolymerisierbaren, von (a5) verschiedenen, ethylenisch ungesättigten Monomer, das mindestens eine Hydroxylgruppe pro Molekül trägt und im wesentlichen säuregruppenfrei ist, oder einem Gemisch aus solchen Monomeren,

a3) einem mindestens eine Säuregruppe, die in die entsprechende Säureamiongruppe überführbar ist, pro Molekül tragenden, mit (a1), (a2), (a4), (a5) und (a6) copolymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomer oder einem Gemisch aus solchen Monomeren und

a4) gegebenenfalls einem oder mehreren Vinylestern von in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäuren mit 5 bis 18 C-Atomen je Molekül und/oder

10 a5) gegebenenfalls mindestens einem Umsetzungsprodukt aus Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester einer in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18 C-Atomen je Molekül oder anstelle des Umsetzungsproduktes einer äquivalenten Menge Acryl- und/oder Methacrylsäure, die dann während oder nach der Polymerisationsreaktion mit dem Glycidylester einer in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18 C-Atomen je Molekül umgesetzt wird,

a6) gegebenenfalls einem mit (a1), (a2), (a3), (a4), und (a5) copolymerisierbaren, von (a1), (a2), (a4) und (a5) verschiedenen, im wesentlichen säuregruppenfreien, ethylenisch ungesättigten Monomer oder einem Gemisch aus solchen Monomeren,

20 wobei (a1), (a2), (a3), (a4), (a5) und (a6) in Art und Menge so ausgewählt werden, daß das Polyacrylatharz (A1) die gewünschte OH-Zahl, Säurezahl und das gewünschte Molekulargewicht aufweist.

25 Zur Herstellung der feinteiligen, festen Acrylatharzpolymerisate (A1) kann als Komponente (a1) jeder mit (a2), (a3), (a4), (a5) und (a6) copolymerisierbare (Meth)Acrylsäurealkyl- oder -cycloalkylester mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, insbesondere Methyl-, Ethyl-, Propyl-, n-Butyl-, sec.-Butyl-, tert.-Butyl-, Hexyl-, Ethylhexyl-, Stearyl- und Laurylacrylat oder -methacrylat; cycloaliphatische (Meth)acrylsäureester, insbesondere Cyclohexyl-, Isobornyl-, Dicyclopentadienyl-, Octahydro-4,7-methano-1H-inden-methanol-

oder tert.-Butylcyclohexyl(meth)acrylat; (Meth)Acrylsäureoxaalkylester oder -oxacycloalkylester wie Ethyltriglykol(meth)acrylat und Methoxyoligoglykol(meth)acrylat mit einem Molekulargewicht  $M_n$  von vorzugsweise 550; oder andere ethoxylierte und/oder propoxylierte hydroxylgruppenfreie (Meth)acrylsäurederivate; verwendet werden. Diese können in untergeordneten Mengen höherfunktionelle (Meth)Acrylsäurealkyl- oder -cycloalkylester wie Ethylenglykol-, Propylenglykol-, Diethylenglykol-, Dipropylenglykol-, Butylenglykol-, Pentan-1,5-diol-, Hexan-1,6-diol-, Octahydro-4,7-methano-1H-inden-dimethanol- oder Cyclohexan-1,2-, -1,3- oder -1,4-diol-di(meth)acrylat; Trimethylolpropan-di- oder -tri(meth)acrylat; oder Pentaerythrit-di-, -tri- oder -tetra(meth)acrylat; enthalten. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind hierbei unter untergeordneten Mengen an höherfunktionellen Monomeren solche Mengen zu verstehen, welche nicht zur Vernetzung oder Gelierung der Polyacrylatharze führen.

Als Komponente (a2) können mit (a1), (a2), (a3), (a4), (a5) und (a6) copolymerisierbare und von (a5) verschiedene, ethylenisch ungesättigte Monomere, die mindestens eine

Hydroxylgruppe pro Molekül tragen und im wesentlichen säuregruppenfrei sind, wie Hydroxylalkylester der Acrylsäure, Methacrylsäure oder einer anderen  $\alpha$ , $\beta$ -ethylenisch ungesättigten Carbonsäure, welche sich von einem Alkylenglykol ableiten, der mit der Säure verestert ist, oder durch Umsetzung der Säure mit einem Alkylenoxid erhältlich sind, insbesondere Hydroxylalkylester der Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure oder Itaconsäure, in denen die Hydroxylalkylgruppe bis zu 20 Kohlenstoffatome enthält, wie 2-Hydroxyethyl-, 2-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxybutyl-, 4-Hydroxybutylacrylat, -methacrylat, -ethacrylat, -crotonat, -maleinat, -fumarat oder -itaconat; 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan-, Octahydro-4,7-methano-1H-inden-dimethanol- oder Methylpropandiolmonooacrylat, -monomethacrylat, -monoethacrylat, -monocrotonat, -monomaleinat, -monofumarat oder -monoitaconat; oder Umsetzungsprodukte aus cyclischen Estern, wie z.B. epsilon-Caprolacton und diesen Hydroxylalkylestern; oder olefinisch ungesättigte Alkohole wie Allylalkohol oder Polyole wie

Trimethylolpropanmono- oder diallylether oder Pentaerythritmono-, -di- oder -triallylether; verwendet werden. Hinsichtlich dieser höherfunktionellen Monomeren (a2)

gilt das für die höherfunktionellen Monomeren (a1) Gesagte sinngemäß. Der Anteil an Trimethylopropanmonoallylether beträgt üblicherweise 2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Herstellung des Polyacrylatharzes eingesetzten Monomeren (a1) bis (a6). Daneben ist es aber auch möglich, 2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Herstellung des Polyacrylatharzes eingesetzten Monomeren, Tri-methylopropanmonoallylether zum fertigen Polyacrylatharz zuzusetzen. Die olefinisch ungesättigten Polyole, wie insbesondere Trimethylopropanmonoallylether, können als alleinige hydroxygruppenhaltige Monomere, insbesondere aber anteilmäßig in Kombination mit anderen der genannten hydroxygruppenhaltigen Monomeren, eingesetzt werden.

Als Komponente (a3) kann jedes mindestens eine Säuregruppe, vorzugsweise eine Carboxylgruppe, pro Molekül tragende, mit (a1), (a2), (a4), (a5) und (a6) copolymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Monomer oder ein Gemisch aus solchen Monomeren verwendet werden. Als Komponente (a3) werden besonders bevorzugt Acrylsäure und/oder Methacrylsäure eingesetzt. Es können aber auch andere ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren mit bis zu 6 C-Atomen im Molekül verwendet werden. Beispiele für solche Säuren sind Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure. Weiterhin können ethylenisch ungesättigte Sulfon- oder Phosphonsäuren, bzw. deren Teilester, als Komponente (a3) verwendet werden. Als Komponente (a3) kommen desweiteren Maleinsäuremono(meth)acryloyloxyethyl-ester, Bernsteinsäuremono(meth)acryloyloxyethyl-ester und Phthal säuremono(meth)acryloyloxyethyl-ester in Betracht.

Als Komponente (a4) werden ein oder mehrere Vinyl-ester von in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäuren mit 5 bis 18 C-Atomen im Molekül eingesetzt. Die verzweigten Monocarbonsäuren können erhalten werden durch Umsetzung von Ameisensäure oder Kohlenmonoxid und Wasser mit Olefinen in Anwesenheit eines flüssigen, stark sauren Katalysators; die Olefine können Crack-Produkte von paraffinischen Kohlenwasserstoffen, wie Mineralölfraktionen, sein und können sowohl verzweigte wie geradkettige acyclische und/oder cycloaliphatische Olefine enthalten. Bei der Umsetzung

solcher Olefine mit Ameisensäure bzw. mit Kohlenmonoxid und Wasser entsteht ein Gemisch aus Carbonsäuren, bei denen die Carboxylgruppen vorwiegend an einem quaternären Kohlenstoffatom sitzen. Andere olefinische Ausgangsstoffe sind z.B. Propylentrimer, Propylenetetramer und Diisobutylene. Die Vinylester können aber auch auf an sich bekannte Weise aus den Säuren hergestellt werden, z.B. indem man die Säure mit Acetylen reagieren läßt. Besonders bevorzugt werden - wegen der guten Verfügbarkeit - Vinylester von gesättigten aliphatischen Monocarbonsäuren mit 9 bis 11 C-Atomen, die am alpha-C-Atom verzweigt sind, eingesetzt.

Als Komponente (a5) wird das Umsetzungsprodukt aus Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester einer in alpha-Stellung verzweigten Monocarbon-säure mit 5 bis 18 C-Atomen je Molekül eingesetzt. Glycidylester stark verzweigter Monocarbon-säuren sind unter dem Handelsnamen "Cardura" erhältlich. Die Umsetzung der Acryl- oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester einer Carbonsäure mit einem tertiären alpha-Kohlenstoffatom kann vorher, während oder nach der Polymerisationsreaktion erfolgen. Bevorzugt wird als Komponente (a5) das Umsetzungsprodukt von Acryl- und/oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester der Versäuerung eingesetzt. Dieser Glycidylester ist unter dem Namen "Cardura E10" im Handel erhältlich.

Als Komponente (a6) können alle mit (a1), (a2), (a3), (a4) und (a5) copolymerisierbaren, von (a1), (a2), (a3) und (a4) verschiedenen, im wesentlichen säuregruppenfreien ethylenisch ungesättigten Monomere oder Gemische aus solchen Monomeren verwendet werden. Als Komponente (a6) kommen

- Olefine wie Ethylen, Propylen, But-1-en, Pent-1-en, Hex-1-en, Cyclohexen, Cyclopenten, Norbornen, Butadien, Isopren, Cyclopentadien und/oder Dicyclopentadien;

(Meth)Acrylsäureamide wie (Meth)Acrylsäureamid, N-Methyl-, N,N-Dimethyl-, N-Ethyl-, N,N-Diethyl-, N-Propyl-, N,N-Dipropyl-, N-Butyl-, N,N-Dibutyl-, N-Cyclohexyl- und/oder N,N-Cyclohexyl-methyl-(meth)acrylsäureamid;

Epoxidgruppen enthaltende Monomere wie der Glycidylester der Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und/oder Itaconsäure;

vinylaromatische Kohlenwasserstoffe, wie Styrol, alpha-Alkylstyrole, insbesondere alpha-Methylstyrol, und/oder Vinyltoluol;

Nitile wie Acrylnitril und/oder Methacrylnitril;

Vinylverbindungen wie Vinylchlorid, Vinylfluorid, Vinylidendichlorid, Vinylidendifluorid; N-Vinylpyrrolidon; Vinylether wie Ethylvinylether, n-Propylvinylether, Isopropylvinylether, n-Butylvinylether, Isobutylvinylether und/oder Vinylcyclohexylether; Vinylester wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylpivalat und/oder der Vinylester der 2-Methyl-2-ethylheptansäure; und/oder

Polysiloxanmakromonomere, die ein zahlenmittleres Molekulargewicht  $M_n$  von 1.000 bis 40.000, bevorzugt von 2.000 bis 20.000, besonders bevorzugt 2.500 bis 10.000 und insbesondere 3.000 bis 7.000 und im Mittel 0,5 bis 2,5, bevorzugt 0,5 bis 1,5, ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen pro Molekül aufweisen, wie sie in der DE-A-38 07 571 auf den Seiten 5 bis 7, der DE-A 37 06 095 in den Spalten 3 bis 7, der EP-B-0 358 153 auf den Seiten 3 bis 6, in der US-A 4,754,014 in den Spalten 5 bis 9, in der DE-A 44 21 823 oder in der der internationalen Patentanmeldung WO 92/22615 auf Seite 12, Zeile 18, bis Seite 18, Zeile 10, beschrieben sind, oder Acryloxysilan-enthaltende Vinylmonomere, herstellbar sind durch Umsetzung hydroxyfunktionaler Silane mit Epichlorhydrin und

anschließender Umsetzung des Reaktionsproduktes mit Methacrylsäure und/oder Hydroxyalkylester der (Meth)acrylsäure;

in Betracht.

5

Vorzugsweise werden vinylaromatische Kohlenwasserstoffe eingesetzt.

Es ist von Vorteil, die Polysiloxanmakromonomeren (a6) zusammen mit anderen Monomeren (a6) verwenden. Hierbei soll die Menge des oder der

Polysiloxanmakromonomeren (a6) zur Modifizierung der Acrylacopolymerisate (A1)

weniger als 5 Gew.-%, bevorzugt 0,05 bis 2,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05 bis 0,8

Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Herstellung des Copolymerisats

(A1) eingesetzten Monomeren, betragen. Die Verwendung derartiger

Polysiloxanmakromonomerer führt zu einer Verbesserung des Slips der erfindungsgemäßen

15 Beschichtungen.

Die Art und Menge der Komponenten (a1) bis (a6) wird so ausgewählt, daß das feinteilige,

festes Acrylacopolymerisat (A1) die gewünschte OH-Zahl, Säurezahl und

Glasübergangstemperatur aufweist. Besonders bevorzugt eingesetzte feinteilige, feste

20

Acrylacopolymerisate (A1) werden erhalten durch Polymerisation von

(a1) 20 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 50 Gew.-%, der Komponente (a1),

(a2) 10 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 15 bis 40 Gew.-%, der Komponente (a2),

25

(a3) 1 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 8 Gew.-%, der Komponente (a3),

(a4) 0 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 15 Gew.-%, der Komponente (a4),

30 (a5) 0 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 15 Gew.-%, der Komponente (a5) und

(a6) 0 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 20 Gew.-%, der Komponente (a6),

wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten (a1) bis (a6) jeweils 100 Gew.-% beträgt.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden wasserlöslichen oder -dispersierbaren, feinteiligen, festen Bindemittel (A) können einzeln oder als Gemisch vorliegen.

Wenn Sie im Gemisch verwendet werden sollen, ist darauf zu achten, daß keine feinteiligen, festen Bindemittel (A), welche funktionelle Gruppen (i) enthalten, mit feinteiligen, festen Bindemitteln (A), welche funktionelle Gruppen (ii) enthalten, kombiniert werden, weil dies zur Bildung unlöslicher Elektrolitkomplexe führen kann.

Darüber hinaus können die feinteiligen, festen Bindemittel (A) noch Bindemittel (A) enthalten, welche als solche nicht in Wasser löslich oder dispersierbar sind, welche sich aber in der Gegenwart der wasserlöslichen oder dispersierbaren Bindemittel (A) in Wasser dispergieren lassen. Beispiele geeigneter nicht wasserlöslicher oder -dispersierbarer Bindemittel (A) entstammen den vorstehend beschriebenen Oligomer- und/oder Polymerklassen, nur daß sie keine oder nur so wenige hydrophile funktionelle Gruppen (i), (ii) oder (iii) enthalten, daß keine Wasserlöslichkeit oder -dispersierbarkeit resultiert.

Wenn bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel die Vermischung der Komponenten (I), (II), (III) und (IV) durch manuelles Rühren erfolgen soll, ist es für das erfindungsgemäße Beschichtungsmittel von Vorteil, wenn die feinteiligen, festen Bindemittel (A) so ausgewählt werden, daß ihre 50 %ige Lösung in Ethoxyethylpropionat bei 23°C eine Viskosität von  $\leq 10$  dPas aufweist. Sofern eine maschinelle Vermischung erfolgen soll, können höherviskose Bindemittel (A) verwendet werden, deren 50 %ige Lösung in Ethoxyethylpropionat bei 23°C eine Viskosität von  $\leq 100$  dPas aufweist. Die Viskosität wird nach oben lediglich durch die Leistungsfähigkeit der Mischaggregat begrenzt.



Die Teilchengröße der feinteiligen, festen Bindemittel (A) ist nicht kritisch. Wesentlich ist, daß die Teilchengröße nicht so klein eingestellt wird, daß die Partikel nicht zum Agglomerieren neigen und/oder lungengängig werden, oder so groß, daß die Wiederauflösung oder die Redispersierung be- oder verhindert wird. Erfindungsgemäß sind Teilchengrößen von 5 bis 500 µm von Vorteil.

Die Herstellung der feinteiligen, festen Bindemittel (A) weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt nach den üblichen und bekannten Methoden der Polymerisation in Masse, Lösung oder Emulsion oder durch Suspensions- oder Fällungspolymerisation und Trocknen der resultierenden Bindemittel (A) mit Hilfe üblicher und bekannter Verfahren und Vorrichtungen und unter Bedingungen, welche die Bildung feinteiliger, fester Produkte sicherstellt. Beispiele geeigneter Trocknungsmethoden sind die Sprühtrocknung, die Gefriertrocknung, die Ausfällung aus der Lösung, der Emulsion oder der Suspension.

In vielen Fällen ist es von Vorteil, die Bindemittel (A) nach ihrer Herstellung durch Zugabe wäßriger Medien, welche gegebenenfalls mindestens eines der nachstehend beschriebenen Neutralisationsmittel (D) enthalten, in eine Sekundärdispersion zu überführen, welche dann getrocknet wird.

Bei der Polymerisation in Lösung werden Lösemittel verwendet, welche die Trocknung nicht behindern, sondern sich leicht aus den Bindemitteln (A) entfernen lassen. Vorzugsweise werden Lösemittel mit einem vergleichsweise hohem Dampfdruck verwendet. Gleiches gilt für die Cosolventien, welche gegebenenfalls bei der Emulsions-, der Suspensions- oder der Fällungspolymerisation oder zur Herstellung der Sekundärdispersionen verwendet werden, oder die Nichtlösemittel, welche für das Ausfällen verwendet werden.

Für die Herstellung der erfindungsgemäß bevorzugt verwendeten Acrylatcopolymerisate (A1) werden vorteilhafterweise Polymerisationsinitiatoren eingesetzt.

Beispiele geeigneter Polymerisationsinitiatoren sind freie Radikale bildende Initiatoren, wie z.B. tert.-Butylperoxyethylhexanoat, Benzoylperoxid, Di-tert.-Amylperoxid, Azobisisobutyronitril und tert.-Butylperbenzoat genannt. Die Initiatoren werden bevorzugt in einer Menge von 1 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt von 2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, eingesetzt.

Die Polymerisation wird zweckmäßigerweise bei einer Temperatur von 80 bis 200°C, vorzugsweise 110 bis 180°C, durchgeführt. Bevorzugt werden als Lösemittel Ethoxyethylpropionat und Isopropoxypropylol eingesetzt.

Bevorzugt wird das Acrylacopolymerisat (A1) nach einem Zweistufenverfahren hergestellt, da so die resultierenden erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel eine bessere Verarbeitbarkeit aufweisen. Bevorzugt werden daher Acrylacopolymerisate (A1) eingesetzt, die erhältlich sind, indem

1. ein Gemisch aus (a1), (a2), (a4), (a5) und (a6) oder ein Gemisch aus Teilen der Komponenten (a1), (a2), (a4), (a5) und (a6) in einem organischen Lösemittel und/oder in einem der vorstehend genannten Reaktivverdünnern polymerisiert wird,

2. nachdem mindestens 60 Gew.-% des aus (a1), (a2), (a4), (a5) und gegebenenfalls (a6) bestehenden Gemisches zugegeben worden sind, (a3) und der gegebenenfalls vorhandene Rest der Komponenten (a1), (a2), (a4), (a5) und (a6) zugegeben werden und weiter polymerisiert wird und

3. nach Beendigung der Polymerisation das erhaltene Polyacrylatharz gegebenenfalls zumindest teilweise neutralisiert wird, d.h. die Säuregruppen in die entsprechende Säureaniongruppen überführt werden.

30 Daneben ist es aber auch möglich, die Komponenten (a4) und/oder (a5) zusammen mit zumindest einem Teil des Lösemittels vorzulegen und die restlichen Komponenten zuzudosieren. Außerdem können auch die Komponenten (a4) und/oder (a5) nur teilweise

zusammen mit zumindest einem Teil des Lösemittels in die Vorlage gegeben werden und der Rest dieser Komponenten wie oben beschrieben zugegeben werden. Bevorzugt werden beispielsweise mindestens 20 Gew.-% des Lösemittels und ca. 10 Gew.-% der Komponente (a4) und (a5) sowie gegebenenfalls Teilen der Komponenten (a1) und (a6) vorgelegt.

5

Bevorzugt ist außerdem die Herstellung der Acrylatcopolymersate (A1) durch ein Zweistufenverfahren, bei dem die erste Stufe 1 bis 8 Stunden, vorzugsweise 1,5 bis 4 Stunden, dauert und die Zugabe der Mischung aus (a3) und dem gegebenenfalls vorhandenen Rest der Komponenten (a1), (a2), (a4), (a5) und (a6) innerhalb von 20 bis 120 Minuten, vorzugsweise innerhalb von 30 bis 90 Minuten, erfolgt. Nach Beendigung der Zugabe der Mischung aus (a3) und dem gegebenenfalls vorhandenen Rest der Komponenten (a1), (a2), (a4), (a5) und (a6) wird so lange weiterpolymerisiert, bis alle eingesetzten Monomeren im wesentlichen vollständig umgesetzt worden sind. Hierbei kann sich die zweite Stufe unmittelbar der ersten anschließen. Indes kann mit der zweiten Stufe erst nach einer gewissen Zeit, beispielsweise nach 10 min bis 10 Stunden, begonnen werden.

10

Die Menge und Zugabegeschwindigkeit des Initiators wird vorzugsweise so gewählt, daß ein Polycrylat (A1) mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht  $M_n$  von 1000 bis 30.000 Dalton erhalten wird. Es ist bevorzugt, daß mit dem Initiatorlauf einige Zeit, im allgemeinen ca. 15 Minuten, vor dem Zulauf der Monomeren begonnen wird. Ferner ist ein Verfahren bevorzugt, bei dem die Initiatorzugabe zum gleichen Zeitpunkt wie die Zugabe der Monomeren begonnen und etwa eine halbe Stunde nachdem die Zugabe der Monomeren beendet worden ist, beendet wird. Der Initiator wird vorzugsweise in konstanter Menge pro Zeiteinheit zugegeben. Nach Beendigung der Initiatorzugabe wird das Reaktionsgemisch noch so lange (in der Regel 1,5 Stunden) auf Polymerisationstemperatur gehalten, bis alle eingesetzten Monomere im wesentlichen vollständig umgesetzt worden sind. "Im wesentlichen vollständig umgesetzt" soll bedeuten, daß vorzugsweise 100 Gew.-% der eingesetzten Monomere umgesetzt worden sind, daß es aber auch möglich ist, daß ein geringer Restmonomerengehalt von höchstens bis zu etwa

15

20

25

30

0,5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Reaktionsmischung, unumgesetzt zurückbleiben kann.

5 Bevorzugt werden die Monomeren zur Herstellung der Acrylatcopolymerisate (A1) bei einem nicht allzu hohen Polymerisationsfestkörper, bevorzugt bei einem Polymerisationsfestkörper von 80 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Comonomeren, polymerisiert und anschließend die Lösemittel teilweise desillativ entfernt, so daß die entstehenden Acrylatcopolymerisationslösungen (A1) einen Festkörpergehalt von bevorzugt 100 bis 60 Gew.-% aufweisen.

10 Bei der Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden feinteiligen, festen Bindemittel (A), insbesondere der feinteiligen, festen Acrylatcopolymerisate (A1), werden die auf dem Kunststoffgebiet üblichen und bekannten Methoden der kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Copolymerisation unter Normaldruck oder Überdruck in Rührkesseln, Autoklaven, Rohrreaktoren oder Taylorreaktoren angewandt.

20 Beispiele geeigneter (Co)Polymerisationsverfahren für die Herstellung der Acrylatcopolymerisat (A1) werden in den Patentschriften DE-A-197 09 465, DE-C-197 09 476, DE-A-28 48 906, DE-A-195 24 182, EP-A-0 554 783, WO 95/27742 oder WO 82/02387 beschrieben.

Vorteilhaft sind Taylorreaktoren.

25 Taylorreaktoren, die der Umwandlung von Stoffen unter den Bedingungen der Taylorströmung dienen, sind bekannt. Sie bestehen in wesentlichen aus zwei koaxialen konzentrisch angeordneten Zylindern, von denen der äußere feststehend ist und der innere rotiert. Als Reaktionsraum dient das Volumen, das durch den Spalt der Zylinder gebildet wird. Mit zunehmender Winkelgeschwindigkeit  $\omega$  des Innenzylinders treten einer Reihe unterschiedlicher Strömungsformen auf, die durch eine dimensionslose Kennzahl, die sogenannte Taylor-Zahl Ta, charakterisiert sind. Die Taylor-Zahl ist zusätzlich zur Winkelgeschwindigkeit des Rührers auch noch abhängig von der kinematischen Viskosität

v des Fluids im Spalt und von den geometrischen Parametern, dem äußeren Radius des Innenzylinders  $r_i$ , dem inneren Radius des Außenzylinders  $r_a$  und der Spaltbreite d, der Differenz beider Radien, gemäß der folgenden Formel:

$$Ta = \omega_i r_i d \cdot v^{-1} (d/r_i)^{1/2} \quad (1)$$

mit  $d = r_a - r_i$ .

Bei niedriger Winkelgeschwindigkeit bildet sich die laminaire Couette-Strömung, eine einfache Scherströmung, aus. Wird die Rotationsgeschwindigkeit des Innenzylinders weiter erhöht, treten oberhalb eines kritischen Werts abwechselnd entgegengesetzt rotierende (kontrarotierende) Wirbel mit Achsen längs der Umfangsrichtung auf. Diese sogenannten Taylor-Wirbel sind rotationssymmetrisch und haben einen Durchmesser, der annähernd so groß ist wie die Spaltbreite. Zwei benachbarte Wirbel bilden ein Wirbelpaar oder eine Wirbelzelle.

Dieses Verhalten beruht darauf, daß bei der Rotation des Innenzylinders mit ruhendem Außenzylinder die Fluidpartikel nahe des Innenzylinders einer stärkeren Zentrifugalkraft ausgesetzt sind als diejenigen, die weiter vom inneren Zylinder entfernt sind. Dieser Unterschied der wirkenden Zentrifugalkräfte drängt die Fluidpartikel vom Innen- zum Außenzylinder. Der Zentrifugalkraft wirkt die Viskositätskraft entgegen, da bei der Bewegung der Fluidpartikel die Reibung überwunden werden muß. Nimmt die Rotationsgeschwindigkeit zu, dann nimmt auch die Zentrifugalkraft zu. Die Taylor-Wirbel entstehen, wenn die Zentrifugalkraft größer als die stabilisierende Viskositätskraft wird.

Bei der Taylor-Strömung mit einem geringen axialen Strom wandert jedes Wirbelpaar durch den Spalt, wobei nur ein geringer Stoffaustausch zwischen benachbarten Wirbelpaaren auftritt. Die Vermischung innerhalb solcher Wirbelpaare ist sehr hoch, wogegen die axiale Vermischung über die Paargrenzen hinaus nur sehr gering ist. Ein Wirbelpaar kann daher als gut durchmischter Rührkessel betrachtet werden. Das Strömungssystem verhält sich somit wie ein ideales Strömungsrohr, indem die Wirbelpaare mit konstanter Verweilzeit wie ideale Rührkessel durch den Spalt wandern.

Erfindungsgemäß von Vorteil sind hierbei Taylorreaktoren mit einer äußeren Reaktorwand und einem hierin befindlichen konzentrisch oder exzentrisch angeordneten Rotor, einem Reaktorboden und einem Reaktordeckel, welche zusammen das ringspaltförmige Reaktorvolumen definieren, mindestens einer Vorrichtung zur Zudosierung von Edukten sowie einer Vorrichtung für den Produktablauf, wobei die Reaktorwand und/oder der Rotor geometrisch derart gestaltet ist oder sind, daß auf im wesentlichen der gesamten Reaktorlänge im Reaktorvolumen die Bedingungen für die Taylorströmung erfüllt sind, d.h., daß sich der Ringspalt in Durchflußrichtung verbreitert.

Der weitere wesentliche Bestandteil der erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel ist die Komponente (I). Sie enthält mindestens ein Bindemittel (A) mit funktionellen Gruppen, die mit Isocyanatgruppen reagieren. Als Bindemittel (A) kommen alle vorstehend bei der Komponente (IV) beschriebenen in Betracht.

Werden in der Komponente (I) Bindemittel (A) verwendet, welche als solche nicht wasserlöslich oder -dispergierbar sind, ist dafür Sorge zu tragen, daß über die Komponente (III) und/oder (IV) soviel wasserlösliche oder -dispergierbare Bindemittel (A) in das erfindungsgemäße Beschichtungsmittel eingetragen werden, daß die Bindemittel (A) insgesamt eine stabile Dispersion bilden.

Auch in der Komponente (I) werden die vorstehend beschriebenen Acrylatcopolymerisate (A1) sowie die nachstehend beschriebenen Polyesterharze (A2) und/oder Polyurethanharze (A3) besonders bevorzugt verwendet.

Ganz besonders bevorzugt werden die Acrylatcopolymerisate (A1) verwendet, welche in sogenannten Reaktivverdünnern als Lösemittel hergestellt worden sind, die nach der Copolymerisation nicht abgetrennt werden. Diese Reaktivverdünnern nehmen an der Reaktion mit der vernetzenden Komponente (II) teil.

Beispiele geeigneter thermisch vernetzbarer Reaktivverdünner sind verzweigte, cyclische und/oder acyclische C<sub>9</sub>-C<sub>16</sub>-Alkane, die mit mindestens zwei Hydroxylgruppen funktionalisiert sind, vorzugsweise Dialkyloctandiole, insbesondere die stellungsisomeren Diethyloctandiole.

5

Weitere Beispiele geeigneter thermisch vernetzbarer Reaktivverdünner sind oligomere Polyole, welche aus oligomeren Zwischenprodukten, die durch Metathesereaktionen von acyclischen Monoolefinen und cyclischen Monoolefinen gewonnen werden, durch Hydroformylierung und anschließender Hydrierung erhältlich sind; Beispiele geeigneter cyclischer Monoolefine sind Cyclobuten, Cyclopenten, Cyclohexen, Cycloocten, Cyclohepten, Norbolen oder 7- Oxanorbonen; Beispiele geeigneter acyclischer Monoolefine sind in Kohlenwasserstoffgemischen enthalten, die in der Erdölverarbeitung durch Cracken erhalten werden (C<sub>7</sub>-Schnitt); Beispiele geeigneter, erfindungsgemäß zu verwendender oligomerer Polyole weisen eine Hydroxylzahl (OHZ) von 200 bis 450, ein zahlenmittleres Molekulargewicht M<sub>n</sub> von 400 bis 1000 und ein massenmittleres Molekulargewicht M<sub>w</sub> von 600 bis 1100 auf;

15

Weitere Beispiele geeigneter thermisch vernetzbarer Reaktivverdünner sind hyperverzweigte Verbindungen mit einer tetrafunktionellen Zentralgruppe, abgeleitet von Ditrimeethylpropan, Diglycerin, Ditrimeethyloläthan, Pentaerythrit, Tetakis(2-hydroxyethyl)methan, Tetakis(3-hydroxypropyl)methan oder 2,2-Bis-hydroxymethyl-butandiol-(1,4) (Homopentaerythrit). Die Herstellung dieser Reaktivverdünner kann nach den üblichen und bekannten Methoden der Herstellung hyperverzweigter und dendrimmer Verbindungen erfolgen. Geeignete Synthesemethoden werden beispielsweise in den Patentschriften WO 93/17060 oder WO 96/12754 oder in dem Buch von G. R. Newkome, C. N. Moorefield und F. Vögtle, "Dendritic Molecules, Concepts, Syntheses, Perspectives", VCH, Weinheim, New York, 1996, beschrieben.

25

Weitere Beispiele geeigneter Reaktivverdünner sind Polycarbonatdiole, Polyesterpolyole, Poly(meth)acrylatdiole oder hydroxylgruppenhaltige Polyadditionsprodukte.

30

Beispiele geeigneter isocyanatreaktiver Lösemittel sind Butylglykol, 2-Methoxypropyl-  
n-Butanol, Methoxybutanol, n-Propanol, Ethylenglykoldimonomethylether, Ethylenglykol-  
monomethylether, Diethylenglykoldimonomethylether, Diethylenglykoldimonomethylether,  
n-Butyl-3-methoxybutanol sowie Derivate auf Basis von Propylenglykol, z.B.  
Ethoxyethylpropionat, Isopropoxypropylacetat genannt.

Die genannten Reaktivverdünner, insbesondere die funktionalisierten Alkane, und/oder die  
isocyanatreaktiven Lösemittel können auch in der Komponente (III) vorhanden sein.

Als Polyesterharze (A2) sind alle Polyester mit den vorstehend angegebenen OH-Zahlen,  
Säurezahlen, Molekulargewichten und Viskositäten geeignet.

Insbesondere werden Polyesterharze (A2) eingesetzt, die erhältlich sind durch Umsetzung  
von

p1) gegebenenfalls sulfonierten Polycarbonensäuren oder deren veresterungsfähigen  
Derivaten, gegebenenfalls zusammen mit Monocarbonensäuren,

p2) Polyolen, gegebenenfalls zusammen mit Monoolen,

p3) gegebenenfalls weiteren modifizierenden Komponenten und

p4) gegebenenfalls einer mit dem Reaktionsprodukt aus (p1), (p2) und gegebenenfalls  
(p3) reaktionsfähigen Komponente.

Als Beispiele für Polycarbonensäuren, die als Komponente (p1) eingesetzt werden können,  
sind aromatische, aliphatische und cycloaliphatische Polycarbonensäuren genannt.  
Bevorzugt werden als Komponente (p1) werden aromatische und/oder aliphatische  
Polycarbonensäuren eingesetzt.



- Beispiele für geeignete Polycarbonsäuren sind Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure-, Isophthalsäure- oder Terephthalsäuremonosulfonat, Halogenphthalsäuren, wie Tetrachlor- bzw. Tetrabromphthalsäure, Adipinsäure, Glutarsäure, Acelainsäure, Sebaminsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Trimellitinsäure, Pyromellitinsäure, Tetrahydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäure, 1,2-Cyclohexandicarbonsäure, 1,3-Cyclohexandicarbonsäure, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure, 4-Methylhexahydrophthalsäure, Endomethylentetrahydrophthalsäure, Tricyclodecan-Dicarbonsäure, Endoethylenhexahydrophthalsäure, Camphersäure, Cyclohexanetetraacarbonensäure oder Cyclobutanetetraacarbonensäure. Die cycloaliphatischen Polycarbonsäuren können sowohl in ihrer cis- als auch in ihrer trans-Form sowie als Gemisch beider Formen eingesetzt werden. Geeignet sind auch die veresterungsfähigen Derivate der obengenannten Polycarbonsäuren, wie z.B. deren ein- oder mehrwertige Ester mit aliphatischen Alkoholen mit 1 bis 4 C-Atomen oder Hydroxyalkoholen mit 1 bis 4 C-Atomen. Außerdem können auch die Anhydride der obengenannten Säuren eingesetzt werden, sofern sie existieren.
- Gegebenenfalls können zusammen mit den Polycarbonsäuren auch Monocarbonsäuren eingesetzt werden, wie beispielsweise Benzoesäure, tert.-Butylbenzoesäure, Laurinsäure, Isononansäure und Fettsäuren natürlich vorkommender Öle. Bevorzugt wird als Monocarbonensäure Isononansäure eingesetzt.
- Geeignete Alkoholkomponenten (p2) zur Herstellung des Polyesters (A2) sind mehrwertige Alkohole, wie Ethylenglykol, Propandiole, Butandiole, Hexandiole, Hydroxydivalinsäureneopentylester, Neopentylglykol, Diethylenglykol, Cyclohexandiol, Cyclohexandimethanol, Trimethylpentandiol, Ethylbutylpropandiol, Dimethylolpropan, Trimethylolpropan, Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Trishydroxyethylisocyanat, Polyethylenglykol, Polypropylenglykol, gegebenenefalls zusammen mit einwertigen Alkoholen, wie beispielsweise Butanol, Octanol, Laurylalkohol, Cyclohexanol, tert.-Butylcyclohexanol, ethoxylierten bzw. propoxylierten Phenolen.

Als Komponente (p3) zur Herstellung der Polyester (A2) geeignet sind insbesondere Verbindungen, die eine gegenüber den funktionellen Gruppen des Polyesters reaktive Gruppe aufweisen, ausgenommen die als Komponente (p4) genannten Verbindungen. Als modifizierende Komponente (p3) werden bevorzugt Polysocyanate und/oder Diepoxydverbindungen, gegebenenfalls auch Monoisocyanate und/oder Monoepoxydverbindungen verwendet. Geeignete Komponenten (p3) sind beispielsweise in der DE-A-40 24 204 auf Seite 4, Zeilen 4 bis 9, beschrieben.

Als Komponente (p4) zur Herstellung der Polyester (A2) geeignet sind Verbindungen, die außer einer gegenüber den funktionellen Gruppen des Polyesters (A2) reaktiven Gruppe noch eine tertiäre Aminogruppe aufweisen, beispielsweise Monoisocyanate mit mindestens einer tertiären Aminogruppe oder Mercaptoverbindungen mit mindestens einer tertiären Aminogruppe. Wegen Einzelheiten wird auf die DE-A-40 24 204, Seite 4, Zeilen 10 bis 49, verwiesen.

Die Herstellung der Polyesterharze (A2) erfolgt nach den bekannten Methoden der Veresterung, wie dies beispielsweise in der DE-A-40 24 204, Seite 4, Zeilen 50 bis 65, beschrieben ist. Die Umsetzung erfolgt dabei üblicherweise bei Temperaturen zwischen 180 und 280°C, gegebenenfalls in Gegenwart eines geeigneten Veresterungskatalysators, wie z.B. Lithiumoctoat, Dibutylzinnnoxid, Dibutylzinnäthyläurat oder para-Toluolsulfonsäure.

Üblicherweise wird die Herstellung der Polyesterharze (A2) in Gegenwart geringer Mengen eines geeigneten Lösemittels als Schleppmittel durchgeführt. Als Schleppmittel werden z. B. aromatische Kohlenwasserstoffe, wie insbesondere Xylol und (cyclo)aliphatische Kohlenwasserstoffe, z. B. Cyclohexan oder Methylcyclohexan, eingesetzt.

Besonders bevorzugt werden Polyesterharze (A2) eingesetzt, die nach einem zweistufigen Verfahren hergestellt worden sind, indem zunächst ein hydroxylgruppenhaltiger Polyester mit einer OH-Zahl von 100 bis 300 mgKOH/g, einer Säurezahl von weniger als 10 mgKOH/g und einem zahlenmittleren Molekulargewicht  $M_n$  von 500 bis 2000 Dalton hergestellt wird, der dann in einer zweiten Stufe mit Carbonsäureanhydriden zu dem ge-

wünschten Polyesterharz (A2) umgesetzt wird. Die Menge an Carbonsäureanhydriden wird dabei so gewählt, daß der erhaltene Polyesterharz (A2) die gewünschte Säurezahl aufweist. Für diese Umsetzung sind alle üblicherweise eingesetzten Säureanhydride, wie z.B. Hexahydrophthalinsäureanhydrid, Trimellitinsäureanhydrid, Pyromellitinsäureanhydrid, Phthalinsäureanhydrid, Camphertrihydrophthalinsäureanhydrid, Tetrahydrophthalinsäureanhydrid, Bernsteinsäureanhydrid und Gemische dieser und/oder anderer Anhydride und insbesondere Anhydride aromatischer Polycarbonensäuren, wie Trimellitinsäureanhydrid, geeignet.

Es ist gegebenenfalls möglich, daß das Acrylacopolymerisat (A1) zumindest teilweise in Gegenwart des Polyesterharzes (A2) hergestellt worden ist. Vorteilhafterweise werden in diesem Fall mindestens 20 Gew.-% und besonders vorteilhafterweise 40 bis 80 Gew.-% des Acrylacopolymerisats (A1) in Gegenwart des Polyesterharzes (A2) hergestellt.

Die gegebenenfalls restlich vorhandene Menge des Acrylacopolymerisats (A1) wird der Komponente (I) anschließend zugegeben. Dabei ist es möglich, daß dieses bereits polymerisierte Harz die gleiche Monomierzusammensetzung aufweist wie das in Gegenwart des Polyesterharzes (A2) aufgebaute Acrylacopolymerisat (A1). Es kann aber auch ein hydroxygruppenhaltiges Acrylacopolymerisat (A1) mit einer unterschiedlichen Monomierzusammensetzung zugefügt werden. Außerdem ist es möglich, eine Mischung verschiedener Acrylacopolymerisate (A1) und/oder Polyesterharze (A2) zuzufügen, wobei gegebenenfalls ein Harz die gleiche Monomierzusammensetzung aufweist wie das in Gegenwart des Polyesterharzes (A2) aufgebaute Acrylacopolymerisat (A1).

Als hydroxyl- und säuregruppenhaltiges erfindungsgemäß zu verwendendes Polyesteranharz (A3) sind alle Polyesteranharze mit den angegebenen OH-Zahlen, Säurezahlen, Molekulargewichten und Viskositäten geeignet.

Geeignete Polyesteranharze (A3) werden beispielsweise in den folgenden Schriften beschrieben: EP-A-0 355 433, DE-A-35 45 618, DE-A-38 13 866, DE-A-32 10 051, DE-A-26 24 442, DE-A-37 39 332, US-A-4,719,132, EP-A-0 089 497, US-A-4,558,090, US-A-4,489,135, DE-A-36 28 124, EP-A-0 158 099, DE-A-29 26 584, EP-A-0 195 931, DE-A-33 21 180 und DE-A-40 05 961.

In der Komponente (I) werden vorzugsweise Polyurethanharze (A3) eingesetzt, die durch Umsetzung von isocyanatgruppenhaltigen Präpolymeren mit gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Verbindungen herstellbar sind.

5

Die Herstellung von isocyanatgruppenhaltigen Präpolymeren kann durch Reaktion von Polymeren mit einer Hydroxylzahl von 10 bis 1800, bevorzugt 50 bis 1200 mg KOH/g, mit überschüssigen Polyisocyanaten bei Temperaturen von bis zu 150°C, bevorzugt 50 bis 130°C, in organischen Lösemitteln, die nicht mit Isocyanaten reagieren können, erfolgen. Das Äquivalentverhältnis von NCO- zu OH-Gruppen liegt zwischen 2,0 : 1,0 und 1,0 : 1,0, bevorzugt zwischen 1,4 : 1 und 1,1 : 1.

10

Die zur Herstellung des Präpolymeren eingesetzten Polymere können niedermolekular und/oder hochmolekular sein und reaktionssträge anionische bzw. zur Anionenbildung befähigte Gruppen enthalten. Es können auch niedermolekulare Polymere mit einem Molekulargewicht von 60 bis zu 400 Dalton, zur Herstellung der isocyanatgruppenhaltigen Präpolymere mitverwendet werden. Es werden dabei Mengen von bis zu 30 Gew.-% der gesamten Polymere Bestandteile, bevorzugt etwa 2 bis 20 Gew.-%, eingesetzt.

15

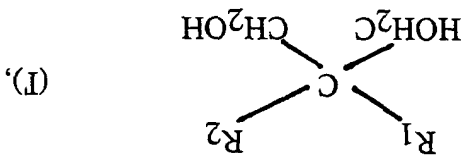
Um ein NCO-Präpolymeres hoher Flexibilität zu erhalten, sollte ein hoher Anteil eines überwiegend linearen Polymers mit einer bevorzugten OH-Zahl von 30 bis 150 mg KOH/g zugesetzt werden. Bis zu 97 Gew.-% des gesamten Polymers können aus gesättigten und ungesättigten Polymeren und/oder Polyethern mit einer zahlenmittleren Molekulargewicht Mn von 400 bis 5000 Dalton bestehen. Die ausgewählten Polyetherdiole sollen keine übermäßigen Mengen an Ethergruppen einbringen, weil sonst die gebildeten Polymere in Wasser anquellen. Polyesterdiole werden durch Veresterung von organischen Dicarbonsäuren oder ihren Anhydriden mit organischen Diolen hergestellt oder leiten sich von einer Hydroxycarbonsäure oder einem Lacton ab. Um verzweigte Polyesterpolymere herzustellen, können in geringem Umfang Polymere oder Polycarbonsäuren mit einer höheren Wertigkeit eingesetzt werden.

30

Bevorzugt besteht die zur Herstellung der Polyurethanharze eingesetzte Alkoholkomponente zumindest zu einem gewissen Anteil aus

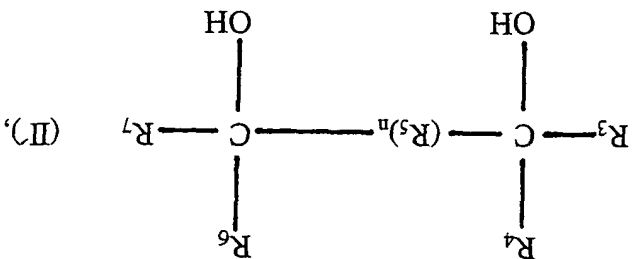


u1) mindestens einem Diol der Formel (I)



in der R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> jeweils einen gleichen oder verschiedenen Rest darstellen und für einen Alkylrest mit 1 bis 18 C-Atomen, einen Arylrest oder einen cycloaliphatischen Rest stehen, mit der Maßgabe, daß R<sub>1</sub> und/oder R<sub>2</sub> nicht Methyl sein darf, und/oder

u2) mindestens einem Diol der Formel (II)



in der R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>6</sub> und R<sub>7</sub> jeweils gleiche oder verschiedene Reste darstellen und für einen Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen, einen Cycloalkylrest oder einen Arylrest stehen und R<sub>5</sub> einen Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen, einen Arylrest oder einen ungesättigten Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen darstellt, und n entweder 0 oder 1 ist.

Als Diöle (u1) sind alle Propandiole der Formel (I) geeignet, bei denen entweder R<sub>1</sub> oder R<sub>2</sub> oder R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> nicht gleich Methyl ist, wie beispielsweise 2-Butyl-2-ethylpropandiol-1,3, 2-Butyl-2-methylpropandiol-1,3, 2-Phenyl-2-methylpropandiol-1,3, 2-Di-tert.-butylpropandiol-1,3, diol-1,3, 2-Propyl-2-ethylpropandiol-1,3, 2-Di-tert.-butylpropandiol-1,3, 2-Butyl-2-propylpropandiol-1,3, 1-Dihydroxymethyl-bicyclo[2.2.1]heptan, 2,2-Diethylpro-

pandiol-1,3, 2,2-Dipropylpropandiol-1,3, 2-Cylo-hexyl-2-methylpropandiol-1,3 und andere.

Als Diole (u<sub>2</sub>) (Formel (III)) können beispielsweise 2,5-Dimethylhexandiol-2,5, 2,5-Diethylhexandiol-2,5, 2-Ethyl-5-methylhexandiol-2,5, 2,4-Dimethylpentandiol-2,4, 2,3-Dimethylbutandiol-2,3, 1,4-(2'-Hydroxypropyl)-benzol und 1,3-(2'-Hydroxypropyl)-benzol eingesetzt werden.

Bevorzugt werden als Diole (u<sub>1</sub>) 2-Propyl-2-ethylpropandiol-1,3, 2,2-Diethylpropandiol-1,3, 2-Butyl-2-ethylpropandiol-1,3 und 2-Phenyl-2-ethylpropandiol-1,3 eingesetzt. Besonders bevorzugt werden als Komponente (a<sub>1</sub>) 2-Butyl-2-ethylpropandiol-1,3 sowie Komponente (u<sub>2</sub>) 2,3-Dimethylbutandiol-2,3 sowie 2,5-Dimethylhexandiol-2,5 eingesetzt. 2-Phenyl-2-ethylpropandiol-1,3 und als Komponente (u<sub>2</sub>) 2,5-Dimethylhexandiol-2,5 eingesetzt.

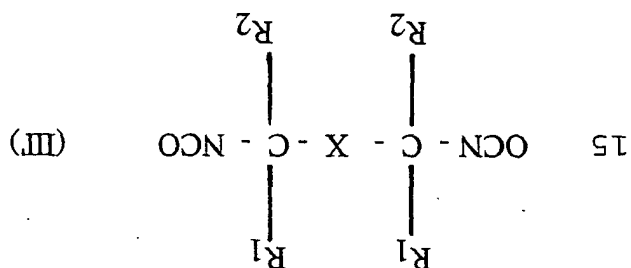
Die Diole (u<sub>1</sub>) und/oder (u<sub>2</sub>) werden üblicherweise in einer Menge von 0,5 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 7 Gew.-% eingesetzt, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Herstellung der Polyurethanharze (A3) eingesetzten Aufbaukomponenten.

20 Als typische multifunktionelle Isocyanate zur Herstellung der Polyurethanharze (A3)

werden aliphatische, cycloaliphatische und/oder aromatische Polyisocyanate mit mindestens zwei Isocyanatgruppen pro Molekül verwendet. Bevorzugt werden die Isomeren oder Isomergemische von organischen Diisocyanaten. Aufgrund ihrer guten Beständigkeit gegenüber ultravioletem Licht ergeben (cyclo)aliphatische Diisocyanate Produkte mit geringer Vergilbungsneigung. Die zur Bildung des Präpolymers gebrauchte Polyisocyanat-Komponente kann auch einen Anteil höherwertiger Polyisocyanate enthalten, vorausgesetzt dadurch wird keine Gelbildung verursacht. Als Triisocyanate haben sich Produkte bewährt, die durch Trimerisation oder Oligomerisation von Diisocyanaten oder durch Reaktion von Diisocyanaten mit polyfunktionellen OH- oder NH-Gruppen enthaltenden Verbindungen entstehen. Die mittlere Funktionalität kann gegebenenfalls durch Zusatz von Monoisocyanaten gesenkt werden.

Als Beispiele für einsetzbare Polycyanoate werden Phenylendiisocyanat, Tolylendiisocyanat, Xylendiisocyanat, Bisphenylendiisocyanat, Naphthylendiisocyanat, Diphenylmethandiisocyanat, Isophorondiisocyanat, Cyclobutandiisocyanat, Cyclopentylendiisocyanat, Cyclohexylendiisocyanat, Methylcyclohexylendiisocyanat, Dicyclohexylmethandiisocyanat, Ethylendiisocyanat, Trimethylendiisocyanat, Tetramethylendiisocyanat, Pentamethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Propylendiisocyanat, Ethylethylendiisocyanat und Trimethylhexandiisocyanat genannt.

10 Zur Herstellung festkörperreicher Polyurethanharzlösungen (A3) werden insbesondere Diisocyanate der allge-meinen Formel (III)



20 eingesetzt, wobei X für einen zweiwertigen, aromatischen Kohlenwasserstoffrest, vorzugsweise für einen ggf. Halogen-, Methyl- oder Methoxy-substituierten Naphthyl-, Diphenyl- oder 1,2-, 1,3- oder 1,4-Phenylrest, besonders bevorzugt für einen 1,3-Phenylrest und R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> für einen Alkylrest mit 1 - 4 C-Atomen, bevorzugt für einen Methylrest, stehen. Diisocyanate der Formel (III) sind bekannt (ihre Herstellung wird beispielsweise in der EP-A-101 832, US-PS-3,290,350, US-PS-4,130,577 und der US-PS-4,439,616 beschrieben) und zum Teil im Handel erhältlich (1,3-Bis-(2-isocyanatoprop-2-yl)-benzol wird beispielsweise von der American Cyanamid Company unter dem Handelsnamen TMXDI (META)® verkauft).

Weiterhin bevorzugt als Polycyanoatkomponente sind Diisocyanate der Formel (IV):





mit: R für einen zweiwertigen Alkyl- oder Aalkylrest mit 3 bis 20

Kohlenstoffatomen und

R' für einen zweiwertigen Alkyl- oder Aalkylrest mit 1 bis 20

Kohlenstoffatomen;

Insbesondere 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatoprop-1-yl)cyclohexan.

Polyurethane sind im allgemeinen nicht mit Wasser verträglich, wenn nicht bei ihrer

Synthese spezielle Bestandteile eingebaut und/oder besondere Herstellungsschritte

vorgenommen werden. So können zur Herstellung der Polyurethanharze (A3)

Verbindungen verwendet werden, die zwei mit Isocyanatgruppen reagierende H-aktive

Gruppen und mindestens eine Gruppe enthalten, die die Wasserdispersierbarkeit

gewährleistet. Geeignete Gruppen dieser Art sind nichtionische Gruppen (z. B. Polyether),

anionische Gruppen, Gemische dieser beiden Gruppen oder kationische Gruppen.

So kann eine so große Säurezahl in das Polyurethanharz (A3) eingebaut werden, daß das

neutralisierte Produkt stabil im Wasser zu dispergieren ist. Hierzu dienen Verbindungen,

die mindestens eine gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppe und mindestens eine zur

Anionenbildung befähigte Gruppe enthalten. Geeignete gegenüber Isocyanatgruppen

reaktive Gruppen sind insbesondere Hydroxylgruppen sowie primäre und/oder sekundäre

Aminogruppen. Gruppen, die zur Anionenbildung befähigt sind, sind Carboxyl-,

Sulfonsäure- und/oder Phosphonsäuregruppen. Vorzugsweise werden Alkansäuren mit

zwei Substituenten am alpha-ständigen Kohlenstoffatom eingesetzt. Der Substituent kann

eine Hydroxylgruppe, eine Alkylgruppe oder eine Alkylolgruppe sein. Diese Polymole haben

wenigstens eine, im allgemeinen 1 bis 3 Carboxylgruppen im Molekül. Sie haben zwei bis

etwa 25, vorzugsweise 3 bis 10 Kohlenstoffatome. Das Carboxylgruppen enthaltene Polyol kann 3 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 50 Gew.-%, des gesamten Polyolbestandteiles im NCO-Präpolymeren ausmachen.

5 Die durch die Carboxylgruppenneutralisation in Salzform verfügbare Menge an ionisierbaren Carboxylgruppen beträgt im allgemeinen wenigstens 0,4 Gew.-%, vorzugsweise wenigstens 0,7 Gew.-%, bezogen auf den Feststoff. Die obere Grenze beträgt etwa 12 Gew.-%. Die Menge an Dihydroxyalkansäuren im unneutralisierten Präpolymer ergibt eine Säurezahl von wenigstens 5 mg KOH/g, vorzugsweise wenigstens 10 mg KOH/g. Bei sehr niedrigen Säurezahlen sind im allgemeinen weitere Maßnahmen zur Erzielung der Wasserdispergierbarkeit erforderlich. Die obere Grenze der Säurezahl liegt bei 150 mg KOH/g, vorzugsweise bei 40 mg KOH/g, bezogen auf den Feststoff. Bevorzugt liegt die Säurezahl im Bereich von 20 bis 40 mg KOH/g.

15 Die Isocyanatgruppen des isocyanatgruppenhaltigen Präpolymers werden mit einem Modifizierungsmittel umgesetzt. Das Modifizierungsmittel wird dabei vorzugsweise in einer solchen Menge zugegeben, daß es zu Kettenverlängerungen und damit zu Molekulargewichtserhöhungen kommt. Als Modifizierungsmittel werden vorzugsweise organische Verbindungen, die Hydroxyl- und/oder sekundäre und/oder primäre Aminogruppen enthalten, insbesondere di-, tri- und/oder höherfunktionelle Polyole, eingesetzt. Als Beispiel für einsetzbare Polyole werden Trimethylolpropan, 1,3,4-Butantriol, Glycerin, Erythrit, Mesoeerythrit, Arabit, Adonit usw. genannt. Bevorzugt wird Trimethylolpropan eingesetzt.

25 Zur Herstellung des Polyurethanharzes (A3) wird bevorzugt zunächst ein Isocyanatgruppen aufweisendes Präpolymer hergestellt, aus dem dann durch weitere Umsetzung, bevorzugt Kettenverlängerung, das gewünschte Polyurethanharz (A3) hergestellt wird. Die Umsetzung der Komponenten erfolgt dabei nach den gut bekannten Verfahren der organischen Chemie (vgl. z.B. Kunststoff-Handbuch, Band 7: Polyurethane, herausgegeben von Dr. Y. Oertel, Carl Hanser Verlag, München, Wien 1983). Beispiele für die Herstellung der Präpolymere sind in der DE-OS 26 24 442 und der DE-OS 32 10 051

beschrieben. Die Herstellung der Polyurethanharze (A3) kann nach den bekannten Verfahren erfolgen (z.B. Acetonverfahren).

Die Umsetzung der Komponenten erfolgt bevorzugt in Ethoxyethylpropionat (EEP) als Lösemittel. Die Menge an EEP kann dabei in weiten Grenzen variieren und sollte zur Bildung einer Präpolymertlösung mit geeigneter Viskosität ausreichen. Im allgemeinen werden bis zu 70 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 50 Gew.-% und besonders bevorzugt weniger als 20 Gew.-% Lösemittel, bezogen auf den Festkörper, eingesetzt. So kann die Umsetzung beispielsweise ganz besonders bevorzugt bei einem Lösemittelgehalt von 10 - 15 Gew.-% EEP, bezogen auf den Festkörper, durchgeführt werden.

Die Umsetzung der Komponenten kann gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators, wie Organozinnverbindungen und/oder tertiären Aminen, erfolgen.

Zur Herstellung der Präpolymere werden die Mengen der Komponenten so gewählt, daß das Äquivalentverhältnis von NCO- zu OH-Gruppen zwischen 2,0 : 1,0 und > 1,0 : 1,0, bevorzugt zwischen 1,4 : 1 und 1,1 : 1, liegt.

Das NCO-Präpolymer enthält wenigstens etwa 0,5 Gew.-% Isocyanatgruppen, vorzugsweise wenigstens 1 Gew.-% NCO, bezogen auf den Feststoff. Die obere Grenze liegt bei etwa 15 Gew.-%, vorzugsweise 10 Gew.-%, besonders bevorzugt bei 5 Gew.-% NCO.

Insbesondere enthält die ganz besonders bevorzugte Komponente (I) als Bindemittel (A)

(A1) wenigstens 20 Gew.-% wenigstens eines Acrylatcopolymers (A1),

(A2) 0 bis 30 Gew.-% wenigstens eines Polyesterharzes (A2),

(A3) 0 bis 80 Gew.-% wenigstens eines Polyurethanharzes (A3) und

(A4) 0 bis 10 Gew.-% mindestens eines weiteren Bindemittels (A),

wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten (A1) bis (A4) jeweils 100 Gew.-% beträgt.

5

Neben den Bindemitteln (A) kann die Komponente (I) als Bestandteil (B) alle lacküblichen Pigmente und/oder Füllstoffe in Anteilen von 0 bis 60 Gew.-%, bezogen auf Komponente (I), enthalten. Dabei können sowohl die in wäßrigen Beschichtungsmitteln üblichen Pigmente, die mit Wasser nicht reagieren bzw. sich in Wasser nicht lösen, als auch die üblicherweise in konventionellen Beschichtungsmitteln angewandten Pigmente eingesetzt werden. Die Pigmente können aus anorganischen oder organischen Verbindungen bestehen und können effekt- und/oder farbgebend sein. Das erfindungsgemäße Beschichtungsmittel gewährleistet daher aufgrund dieser Vielzahl geeigneter Pigmente eine universelle Einsatzbreite der Beschichtungsmittel und ermöglicht die Realisierung einer Vielzahl von Farbtonen.

15

Als Effektpigmente können Metallplättchenpigmente wie handelsübliche Aluminiumbronzen, gemäß DE-A-36 36 183 chromatisierte Aluminiumbronzen, und handelsübliche Edelmetallbronzen sowie nicht metallische Effektpigmente, wie zum Beispiel Perlglanz- bzw. Interferenzpigmente, eingesetzt werden. Beispiele für geeignete anorganische farbgebende Pigmente sind Titandioxid, Eisenoxide, Siccotransgelb und Ruß. Beispiele für geeignete organische farbgebende Pigmente sind Indanthrenblau, Cromophthalrot, Irgazinorange und Hellogengrün. Beispiele für geeignete Füllstoffe sind Kreide, Calciumsulfat, Bariumsulfat, Silikate wie Talk oder Kaolin, Kieselsäuren, Oxide wie Aluminiumhydroxid oder Magnesiumhydroxid, Nanopartikel oder organische Füllstoffe wie Textilfasern, Cellulosefasern, Polyethylenfasern oder Holzmehl.

25

Als weiteren Bestandteil (C) kann die Komponente (I) mindestens ein organisches, gegebenenfalls wasserverdünnbares Lösemittel enthalten. Solche Lösemittel können auch an der Reaktion mit der vernetzenden Komponente (II) teilnehmen und somit als

30

Reaktivverdünner wirken. Beispiele für geeignete Lösemittel oder Reaktivverdünner sind die vorstehend genannten.

Weiterhin sind als Lösemittel Ester, Ketone, Kester, Glykolether wie Ethylen-, Propylen- oder Butylenglykolether, Glykolester wie Ethylen-, Propylen- oder Butylenglykolester oder Glykoletherester wie Ethoxyethylpropionat und Isopropoxypropionat geeignet. Außerdem kommen aliphatische und aromatische Lösemittel wie Dipenten, Xylol oder Shellisol<sup>R</sup> in Betracht.

Als Bestandteil (D) enthält die Komponente (I) gegebenenfalls mindestens ein Neutralisationsmittel.

Beispiele geeigneter Neutralisationsmittel für in Kationen umwandelbare funktionelle Gruppen (i) sind anorganische und organische Säuren wie Schwefelsäure, Salzsäure, Phosphorsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Milchsäure, Dimethylolpropionsäure oder Zitronensäure.

Beispiele für geeignete Neutralisationsmittel für in Anionen umwandelbare funktionelle Gruppen (ii) sind Ammoniak, Ammoniumsalze, wie beispielsweise Ammoniumcarbonat oder Ammoniumhydrogencarbonat, sowie Amine, wie z.B. Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, Dimethylanilin, Diethylanilin, Triphenylamin, Dimethylethanolamin, Diethylethanolamin, Methyldiethanolamin, Triethanolamin und dergleichen. Die Neutralisation kann in organischer Phase oder in wäßriger Phase erfolgen. Bevorzugt wird als Neutralisationsmittel Dimethylethanolamin eingesetzt.

Die insgesamt in dem erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel eingesetzte Menge an Neutralisationsmittel (D) wird so gewählt, daß 1 bis 100 Äquivalente, bevorzugt 50 bis 90 Äquivalente der funktionellen Gruppen (i) oder (ii) des Bindemittels (A) neutralisiert werden. Das Neutralisationsmittel (D) kann dabei der Komponente (I), (II) und/oder (III) oder bei der Herstellung der

Komponente (IV) vor der Trocknung zugesetzt werden. Bevorzugt wird das Neutralisationsmittel (D) aber der Komponente (III) zugesetzt.

5 Als Bestandteil (E) kann die Komponente (I) mindestens ein rheologiesteuermes Additiv enthalten. Beispiele geeigneter rheologiesteuender Additive sind die aus den Patentschriften WO 94/22968, EP-A-0 276 501, EP-A-0 249 201 oder WO 97/12945 bekannten; vernetzte polymere Mikrotreilichen, wie sie beispielsweise in der EP-A-0 008 127 offenbart sind; anorganische Schichtsilikate wie Aluminium-Magnesium-Silikate, Natrium-Magnesium- und Natrium-Magnesium-Fluor-Lithium-Schichtsilikate des Montmorillonit-Typs; Kieselsäuren wie Aerosile; oder synthetische Polymere mit ionischen und/oder assoziativ wirkenden Gruppen wie Polyvinylalkohol, Poly(meth)acrylamid, Poly(meth)acrylsäure, Polyvinylpyrrolidon, Styrol-Maleinsäureanhydrid- oder Ethylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymere und ihre Derivate oder hydrophob modifizierte ethoxylierte Urethane oder Polyacrylate. Bevorzugt werden als rheologiesteuernde Additive Polyurethane eingesetzt.

Die Komponente (I) kann außerdem mindestens noch ein weiteres übliches Lackadditiv (E) enthalten. Beispiele für derartige Additive sind Entschäumer, Dispergierhilfsmittel, Emulgatoren, und Verlaufmittel.

Selbstverständlich können die genannten Additive (E) auch separat dem Beschichtungsmittel zugesetzt werden. In diesem Fall werden die Additive (E) dann als Komponente (V) bezeichnet.

25 Bevorzugt werden zur Herstellung der erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel Komponenten (I) eingesetzt, die aus

- 20 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 35 bis 80 Gew.-%, des Bindemittels (A), insbesondere die polymeren oder oligomeren Harze (A1), (A2), (A3) und/oder (A4),

- 0 bis 60 Gew.-% mindestens eines Pigments und/oder Füllstoffs (B),

- 0 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 40 Gew.-%, mindestens eines organischen, gegebenenfalls wasserverdünnbaren Lösemittels und/oder Reaktivverdünners (C),

- 0 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 10 Gew.-%, mindestens eines Neutralisationsmittels (D) und

- 0 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 10 Gew.-%, mindestens eines üblichen Hilfs- und/oder Zusatzstoffes (E) (Lackadditiv)

bestehen, wobei die Summe der Gewichtsanteile aller Bestandteile jeweils 100 Gew.-% beträgt.

Der weitere wesentliche Bestandteil des erfindungsgemäßen Beschichtungsmittels ist mindestens ein Vernetzungsmittel (F), welches in der Komponente (II) enthalten ist.

Bei den Vernetzungsmitteln (F) handelt es sich um mindestens ein gegebenfalls in einem oder mehreren organischen, gegebenenfalls wasserverdünnbaren Lösemitteln gelöstes oder dispergiertes Di- und/oder Polysocyanat (F).

Bei der Polysocyanatkomponente (F) handelt es sich um organische Polysocyanate, insbesondere sogenannte Lackpolysocyanate, mit aliphatisch, cycloaliphatisch, araliphatisch und/oder aromatisch gebundenen, freien Isocyanatgruppen. Bevorzugt werden

Polysocyanate mit 2 bis 5 Isocyanatgruppen pro Molekül und mit Viskositäten von 100 bis 10.000, vorzugsweise 100 bis 5000 und – sofern das manuelle Vermischen der

Komponenten (I), (II) und (III) vorgesehen ist – insbesondere 500 bis 2000 mPas (bei 23°C) eingesetzt. Gegebenenfalls können den Polysocyanaten noch geringe Mengen organisches

Lösemittel (G), bevorzugt 1 bis 25 Gew.-%, bezogen auf reines Polysocyanat, zugegeben werden, um so die Einarbeitbarkeit des Isocyanates zu verbessern und gegebenenfalls die Viskosität des Polysocyanats auf einen Wert innerhalb der obengenannten Bereiche abzusenken. Als Zusatzmittel geeignete Lösemittel für (G) die Polysocyanate sind

beispielsweise Ethoxyethylpropionat, Amylmethylketon oder Butylacetat. Außerdem können die Polyisocyanate in üblicher und bekannter Weise hydrophil oder hydrophob modifiziert sein.

modifiziert sein.

Beispiele für geeignete Isocyanate sind beispielsweise in "Methoden der organischen Chemie", Houben-Weyl, Band 14/2, 4. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1963, Seite 61 bis 70, und von W. Sießen, Liebigs Annalen der Chemie, Band 562, Seiten 75 bis 136, beschrieben. Beispielsweise geeignet sind die bei der Beschreibung der Polyurethanharze (A3) genannten Isocyanate und/oder isocyanatgruppenhaltigen Polyurethanpräpolymere, die durch Reaktion von Polyolen mit einem Überschuß an polyisocyanaten hergestellt werden können und die bevorzugt niederviskos sind.

Polyurethanpräpolymere, die durch Reaktion von Polyolen mit einem Überschuß an Polyisocyanaten hergestellt werden können und die bevorzugt niederviskos sind.

Weitere Beispiele geeigneter Polyisocyanate sind isocyanatgruppenhaltige Polyurethanpräpolymere, die durch Reaktion von Polyolen mit einem Überschuß an Polyisocyanaten hergestellt werden können und bevorzugt niederviskos sind. Es können auch Isocyanurat-,

hergestellt werden können und bevorzugt niederviskos sind. Es können auch Isocyanurat-, Biuret-, Allophanat-, Iminooxadiazinon-, Urethan-, Harnstoff- und/oder Uretdiongruppen aufweisende Polyisocyanate verwendet werden. Urethangruppen aufweisende Polyisocyanate werden beispielsweise durch Umsetzung eines Teils der Isocyanatgruppen mit Polyolen, wie z.B. Trimethylolpropan und Glycerin, erhalten. Vorzugsweise werden aliphatische oder cycloaliphatische Polyisocyanate, insbesondere

|  |      |      |
|--|------|------|
| Hexamethylendiisocyanat, dimerisiertes und trimerisiertes Hexamethylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat, 2-Isocyanatopropylcyclohexylisocyanat, Dicyclohexylmethan-2,4'-diisocyanat, Dicyclohexylmethan-4,4'-diisocyanat | oder | 1,3- |
|--|------|------|

Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan, Diisocyanate, abgeleitet von Dimerfettsäuren, wie sie unter der Handelsbezeichnung DDI 1410 von der Firma Henkel vertrieben werden, 1,8-

Diisocyanato-4-isocyanatomethyl-oktan, 1,7-Diisocyanato-4-isocyanatomethyl-heptan oder 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatopropyl)cyclohexan. 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan. Diisocyanate, abgeleitet von Dimerfettsäuren, wie sie unter der Handelsbezeichnung DDI 1410 von der Firma Henkel vertrieben werden, 1,8-Diisocyanato-4-isocyanatomethyl-oktan, 1,7-Diisocyanato-4-isocyanatomethyl-heptan oder 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatopropyl)cyclohexan eingesetzt.

oktan, 1,7-Diisocyanato-4-isocyanatomethyl-heptan oder 1-Isocyanato-2-(3-



Ganz besonders bevorzugt werden Gemische aus Uretdion- und/oder Isocyanatgruppen und/oder Allophanatgruppen aufweisenden Polyisocyanaten auf Basis von Hexamethylen-diisocyanat, wie sie durch katalytische Oligomerisierung von Hexamethylen-diisocyanat unter Verwendung von geeigneten Katalysatoren entstehen, eingesetzt. Der Polyisocyanatbestandteil kann im übrigen auch aus beliebigen Gemischen der beispielhaft genannten freien Polyisocyanate bestehen.

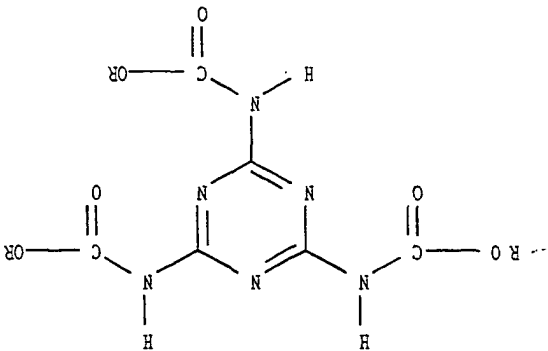
Das erfindungsgemäße Beschichtungsmittel kann desweiteren isocyanatgruppenfreie Vernetzungsmittel (F) enthalten. Diese können je nach ihrer Reaktivität in den Komponenten (I), (II) und/oder (III) enthalten sein; wesentlich ist, daß die Vernetzungsmittel (F) die Lagerstabilität der betreffenden Komponente, etwa durch vorzeitige Vernetzung, nicht nachteilig beeinflussen. Der Fachmann kann deshalb die geeigneten Kombinationen von Vernetzungsmittel (F) einerseits und Komponenten (I), (II) und/oder (III) andererseits in einfacher Weise auswählen.

Beispiele geeigneter Vernetzungsmittel (F) sind blockierte Di- und/oder Polyisocyanate auf der Basis der vorstehend genannten Di- und/oder Polyisocyanate (F). Beispiele für geeignete Blockierungsmittel sind aliphatische, cycloaliphatische oder araliphatische Monoalkohole wie Methyl-, Butyl-, Octyl-, Laurylalkohol, Cyclohexanol oder Phenylcarbinol; Hydroxylamine wie Ethanolamin; Oxime wie Methylthylketonoxim, Acetonoxim oder Cyclohexanonoxim; Amine wie Dibutylamin oder Diisopropylamin; CH-acide Verbindungen wie Malonsäurediester oder Acetessigsäurethylester; Heterocyclen wie Dimethylpyrazol; und/oder Lactame wie epsilon-Caprolactam. Diese Vernetzungsmittel (F) können in den Komponenten (I), (II) und/oder (III) enthalten sein.

Weitere Beispiele für geeignete Vernetzungsmittel (F) sind Polyepoxide (F), insbesondere alle bekannten aliphatischen und/oder cycloaliphatischen und/oder aromatischen Polyepoxide, beispielsweise auf Basis Bisphenol-A oder Bisphenol-F. Als Polyepoxide (F) geeignet sind beispielsweise auch die im Handel unter den Bezeichnungen Epikote® der Firma Shell, Denacol® der Firma Nagase Chemicals Ltd.,

Japan, erhältlichen Polyeoxide, wie z.B. Denacol EX-411 (Pentaerythritpolyglycidylether), Denacol EX-321 (Trimethylolpropanpolyglycidylether), Denacol EX-512 (Polyglycerolpolyglycidylether) und Denacol EX-521 (Polyglycerolpolyglycidylether). Diese Vernetzungsmittel (F') können in den Komponenten (I) und/oder (III) enthalten sein.

Als Vernetzungsmittel (F') können auch Tris(alkoxycarbonylamino)triazine der Formel



eingesetzt werden. Diese Vernetzungsmittel (F') können in den Komponenten (I) und/oder (III) enthalten sein.

Beispiele geeigneter Tris(alkoxycarbonylamino)triazine (F') werden in den Patentschriften US-A-4,939,213, US-A-5,084,541 oder der EP-A-0 624 577 beschrieben. Insbesondere werden die Tris(methoxy-, Tris(butoxy- und/oder Tris(2-ethylhexoxycarbonylamino)triazine verwendet.

20 Von Vorteil sind die Methyl-Butyl-Mischester, die Butyl-2-Ethylhexyl-Mischester und die Butylester. Diese haben gegenüber dem reinen Methylester den Vorzug der besseren Löslichkeit in Polymerschmelzen und neigen auch weniger zum Auskristallisieren.

25 Insbesondere sind Aminoplastharze, beispielsweise Melaminharze, als Vernetzungsmittel (F') verwendbar. Hierbei kann jedes für transparente Decklacke oder Klarlacke geeignete

5 Aminoplastharz oder eine Mischung aus solchen Aminoplastharzen verwendet werden. Insbesondere kommen die üblichen und bekannten Aminoplastharze in Betracht, deren Methylol- und/oder Methoxymethylgruppen z. T. mittels Carbamat- oder Allophanatgruppen defunktionalisiert sind. Vernetzungsmittel dieser Art werden in den Patentschriften US-A-4 710 542 und EP -B-0 245 700 sowie in dem Artikel von B. Singh und Mitarbeiter "Carbamylmethylated Melamines, Novel Crosslinkers for the Coatings Industry" in Advanced Organic Coatings Science and Technology Series, 1991, Band 13, Seiten 193 bis 207, beschrieben. Diese Vernetzungsmittel (F') können in den Komponenten (I) und/oder (III) enthalten sein.

40 Weitere Beispiele geeigneter Vernetzungsmittel (F') sind beta-Hydroxyalkylamide wie N,N,N',N'-Tetrakis(2-hydroxyethyl)adipamid oder N,N,N',N'-Tetrakis(2-hydroxypropyl)-adipamid. Diese Vernetzungsmittel (F') können in den Komponenten (I) und/oder (III) enthalten sein.

15 Weitere Beispiele geeigneter Vernetzungsmittel (F') sind Siloxane, insbesondere Siloxane mit mindestens einer Trialkoxy- oder Dialkoxysilangruppe. Diese Vernetzungsmittel (F') können in den Komponenten (I), (II) und/oder (III) enthalten sein.

20 Die Polysocyanate (F) werden vorteilhafterweise in einer Menge von mindestens 70 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Menge von 80 bis 100 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Vernetzungsmittel (F) und (F') in dem erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel, eingesetzt.

25 Die Bestandteile (G) und (H) der Komponente (II) entsprechen den vorstehend beschriebenen Bestandteilen (C) und (E) der Komponente (I), nur daß hier Bestandteile verwendet werden, welche nicht mit Isocyanatgruppen reagieren.

30 Bevorzugt werden zur Herstellung der erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel Komponenten (II) eingesetzt, die aus

(F) 50 bis 100 Gew.-%, bevorzugt 60 bis 90 Gew.-%, mindestens eines Vernetzungsmittels,

(G) 0 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 40 Gew.-%, mindestens eines organischen, gegebenenfalls wasserverdünnbaren Lösemittels und

(H) 0 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 10 Gew.-% mindestens eines üblichen Hilfs- und/oder Zusatzstoffes (Lackadditiv),

bestehen, wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten (F) bis (H) jeweils 100 Gew.-% beträgt.

Der weitere wesentliche Bestandteile des erfindungsgemäßen Beschichtungsmittels ist Komponente (III).

Erfindungsgemäß enthält diese Komponente (III) Wasser oder besteht hieraus. Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, wenn die Komponente (III) außer Wasser noch weitere geeignete Bestandteile enthält.

Beispiele geeigneter Bestandteile sind die vorstehend im Detail beschriebenen Bindemittel (A), insbesondere die Bindemittel (A), welche

(i) funktionelle Gruppen, die durch Neutralisationsmittel und/oder Quaternisierungsmittel in Kationen überführt werden können, und/oder kationische Gruppen

oder  
(ii) funktionelle Gruppen, die durch Neutralisationsmittel in Anionen überführt werden können, und/oder anionische Gruppen

und/oder

(iii) nichtionische hydrophile Gruppen

5 enthalten. Von diesen sind die in Wasser gelösten oder dispergierten Bindemittel (A1), (A2) und/oder (A3) und gegebenenfalls (A4) besonders vorteilhaft und werden deshalb besonders bevorzugt verwendet.

10 Sofern die Komponente (I) Bindemittel (A) enthält, welche nicht oder nur in geringem Umfang in Wasser löslich oder dispergierbar sind, empfiehlt es sich, vor allem die in Wasser gelösten oder dispergierten Bindemittel (A1), (A2) und/oder (A3) zu verwenden.

15 Die Bindemittel (A) können indes auch in der Form einer Pulverslurry vorliegen. Hierbei können die weiteren Flammenschutzmittel (F) in den Pulverslurry-Partikeln enthalten sein. Pulverslurries sind üblich und bekannt und werden beispielsweise in den Patentschriften EP-A-0 652 264, US-A-4,268,542, DE-A-196 13 547 oder die DE-A-195 18 392 beschrieben.

20 Darüber hinaus kann die Komponente (III) noch mindestens einen der vorstehend beschriebenen Reaktivverdünner enthalten.

Ganz besonders bevorzugt werden zur Herstellung der erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel Komponenten (III) eingesetzt, die aus

25 (J) 40 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 50 bis 85 Gew.-% Wasser,

(K) 5 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 45 Gew.-% des Bindemittels (A), insbesondere die polymeren oder oligomeren Harze (A1), (A2) und/oder (A3) und gegebenenfalls (A4), in in Wasser dispergierter oder gelöster Form,

30

*W. Spohn*  
*A1 f. d. 8*

(L) 0 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 10 Gew.-%, mindestens eines Neutralisationsmittels und

(M) 0 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 10 Gew.-%, mindestens eines üblichen Hilfs- und/oder Zusatzstoffes (Lackadditiv),

bestehen, wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten (J) bis (M) jeweils 100 Gew.-% beträgt.

Die Bestandteile (L) und (M) der Komponente (III) entsprechen den vorstehend beschriebenen Bestandteilen (D) und (E) der Komponente (I).

Die aus einer wäßrigen Dispersion der Bindemittel (A), insbesondere der Bindemittel (A1), (A2) und/oder (A3), bestehende Komponente (III) kann einerseits durch Herstellung der Bindemittel (A) in organischen Lösemitteln, anschließende Neutralisierung der Säuregruppen, insbesondere Carboxylgruppen, mit dem Neutralisationsmittel (L) und abschließend Einbringen der neutralisierten Bestandteile in deionisiertes Wasser sowie andererseits durch Emulsionspolymerisation der monomeren Bausteine der Bindemittel (A) in Wasser hergestellt werden.

Vorzugsweise werden die Komponenten (A1), (A2) und/oder (A3) und gegebenenfalls (A4) zunächst in organischen Lösemitteln hergestellt, anschließend neutralisiert und abschließend in neutralisierter Form in Wasser dispergiert.

Beispiele für geeignete Neutralisationsmittel (L), sind die vorstehend bei der Herstellung der Komponente (I) beschriebenen Ammoniak, Ammoniumsalze und Amine (Bestandteil (D) der Komponente (I)), wobei die Neutralisation in organischer oder in wäßriger Phase erfolgen kann. Die insgesamt zur Neutralisierung der Bindemittel (A) eingesetzte Menge an Neutralisationsmittel (L) wird so gewählt, daß 1 bis 100 Äquivalente, bevorzugt 50 bis 90 Äquivalente der Säuregruppen der Bindemittel (A) neutralisiert werden.

Darüber hinaus kann das erfindungsgemäße Beschichtungsmittel, bezogen auf seine Gesamtmenge, bis zu 40 Gew.-% Bestandteile (N) enthalten, welche mit aktivischem Licht, insbesondere UV-Strahlung, und/oder Elektronenstrahlung härbar sind. Diese können in der Komponente (I), (II) und/oder (III), insbesondere in der Komponente (I), enthalten sein. Dies bietet den Vorteil, daß die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel thermisch härbar und/oder strahlenhärbar sind.

Als Bestandteile (N) kommen grundsätzlich alle mit aktivischem Licht und/oder Elektronenstrahlung härbaren niedermolekularen, oligomeren und polymeren Verbindungen in Betracht, wie sie üblicherweise auf dem Gebiet der UV-härtbaren oder mit Elektronenstrahlung härbaren Beschichtungsmittel verwendet werden. Diese strahlenhärbaren Beschichtungsmittel enthalten üblicherweise mindestens ein, bevorzugt mehrere strahlenhärbare Bindemittel, insbesondere auf Basis ethylenisch ungesättigter Präpolymerer und/oder ethylenisch ungesättigter Oligomerer, gegebenenfalls einen oder mehrere Reaktivverdünner sowie gegebenenfalls einen oder mehrere Photoinitiatoren.

Vorteilhafterweise werden die strahlenhärbaren Bindemittel als Bestandteile (N) verwendet. Beispiele geeigneter strahlenhärbarer Bindemittel (N) sind (meth)acrylfunktionelle (Meth)Acrylcopolymere, Polyetheracrylate, Polyesteracrylate, ungesättigte Polyester, Epoxycacrylate, Urethanacrylate, Aminoacrylate, Melaminacrylate, Silikonacrylate und die entsprechenden Methacrylate. Bevorzugt werden Bindemittel (N) eingesetzt, die frei von aromatischen Struktureinheiten sind. Bevorzugt werden daher Urethan(meth)acrylate und/oder Polyester(meth)acrylate, besonders bevorzugt aliphatische Urethanacrylate, eingesetzt.

Die Komponenten (I), (II), (III) und (IV) werden zur Herstellung der Beschichtungsmittel bevorzugt in solchen Mengen eingesetzt, daß das Äquivalentverhältnis von isocyanatreaktiven Gruppen der Bindemittel (A) sowie der Reaktivverdünner zu den vernetzenden Gruppen des Vernetzungsmittels (F) sowie gegebenenfalls (F') zwischen 1 : 2 und 2 : 1, bevorzugt zwischen 1 : 1,2 und 1 : 1,5, liegt.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel weisen außerdem bevorzugt einen Gesamtgehalt an

5 - Bindemitteln (A) von 15 bis 60 Gew.-%, bevorzugt von 20 bis 50 Gew.-%,

- Vernetzungsmitteln (F) von 5 bis 30 Gew.-%, bevorzugt von 10 bis 20 Gew.-%,

- organischen Lösemitteln (C) von 5 bis 25 Gew.-%, bevorzugt von 10 bis 20 Gew.-%,

Wasser von 25 bis 60 Gew.-%, bevorzugt von 30 bis 50 Gew.-%,

15 - Pigmenten und/oder Füllstoffen (B) von 0 bis 50 Gew.-%, bevorzugt von 0 bis 30 Gew.-%,

- üblichen Lackadditiven (E) von 0 bis 10 Gew.-%, sowie

20 - Bestandteile (N), welche mit aktinischem Licht, insbesondere UV-Strahlung, und/oder Elektronenstrahlung härbar sind, von 0 bis 40 Gew.-%, bevorzugt von 0 bis 30 Gew.-%,

jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des erfindungsgemäßen Beschichtungsmittels auf.

25 Die Herstellung der Komponente (I) erfolgt nach dem Fachmann bekannten Methoden

30 durch Mischen und gegebenenfalls Dispergieren der einzelnen Bestandteile. So erfolgt beispielsweise die Einarbeitung von farbbegebenden Pigmenten (B) üblicherweise durch Anreiben (Dispergieren) der jeweiligen Pigmente in einem oder mehreren Bindemitteln. Das Anreiben der Pigmente erfolgt mit Hilfe üblicher Vorrichtungen, wie beispielsweise Perlmühlen und Sandmühlen.



Die Herstellung der Komponenten (II) und (III) und gegebenenfalls (V) erfolgt ebenfalls nach dem Fachmann gut bekannten Methoden durch Mischen bzw. Dispergieren der einzelnen Bestandteile.

5 Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel werden insbesondere durch folgendes Mischverfahren aus den Komponenten (I), (II), (III) und (IV) hergestellt:

10 In einem ersten Verfahrensschritt wird mindestens eine Komponente (I), mit mindestens einer Komponente (II) vermischt, wodurch die Mischung (I/II) resultiert. In einem zweiten Verfahrensschritt wird mindestens eine Komponente (III) mit mindestens einer Komponente (IV) vermischt, wodurch die Mischung (III/IV) resultiert. In einem dritten Verfahrensschritt wird entweder die Mischung (I/II) in der Mischung (III/IV) oder die Mischung (III/IV) in der Mischung (I/II) dispergiert und/oder gelöst.

15 Hierbei kann das Neutralisationsmittel (L) bereits in den Komponenten (I), (III) und/oder (IV) enthalten sein oder es kann zu den Mischungen (I/II) und/oder (III/IV) oder dem erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel (I/II/III/IV) hinzugegeben werden.

20 Wenn ausschließlich nichtionische hydrophile Gruppen (iii) enthaltende Bindemittel (A) verwendet werden, entfällt die Anwendung der Neutralisationsmittel (L).

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel können durch übliche Applikationsmethoden, wie z.B. Spritzen, Rakeln, Streichen, Gießen, Tauchen oder Walzen auf beliebige Substrate, wie z.B. Metall, Holz, Kunststoff, Glas oder Papier, aufgebracht werden.

Bei ihrer Verwendung in der Autoreparaturalackierung werden die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel üblicherweise bei Temperaturen von unter 120°C, bevorzugt bei Temperaturen von maximal 80°C, gehärtet. Bei ihrer Verwendung in der Autoserienlackierung werden auch höhere Härtingstemperaturen angewendet werden.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel werden vorzugsweise zur Herstellung von Decklackierungen eingesetzt. Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel können sowohl bei der Serien- als auch bei der Reparaturlackierung von Automobilkarosserien eingesetzt werden. Sie werden vorzugsweise aber im Bereich der Reparaturlackierung und der Lackierung von Kunststoffteilen eingesetzt.

5

Die erfindungsgemäßen wäßrigen Beschichtungsmittel können als Füller sowie zur Herstellung einschichtiger Decklackierungen sowie als pigmentierte Basislacke oder insbesondere als Klarlacke in einem Verfahren zur Herstellung einer mehrschichtigen Lackierung eingesetzt werden (Base Coat-Clear Coat-Verfahren).

10

Beispiel

### Herstellbeispiel 1

15

### Die Herstellung eines Polyacrylatharzes (A1)

In einem für die Polymerisation geeigneten 100 Kilogramm-Stahlreaktor, ausgestattet mit Monomerzulauf, Initiatorzulauf, Temperaturmessvorrichtungen, Ölheizung und Rückflußkühler wurden 25 kg Ethoxyethylpropionat (EEP) eingewogen und auf 130°C erhitzt. Hierzu dosierte man unter Rühren innerhalb von vier Stunden gleichmäßig eine Mischung aus 7,13 kg Butylmethacrylat, 5,72 kg Methylmethacrylat, 5,96 kg Styrol, 3,16 kg Laurylmethacrylat und 6,76 kg Hydroxyethylacrylat. Fünf Minuten vor diesem Zulauf wurde der Initiatorzulauf gestartet. Die Initiatorlösung (2,74 kg tert-Butylperoxiethylhexanoat in 4,48 kg EEP) wurde während 4,5 Stunden gleichmäßig zudosiert. Nach 2,5 Stunden der Dosierzeit des ersten Monomerzulaufs wurde der zweite Monomerzulauf gestartet. Er bestand aus 2,8 kg Hydroxyethylacrylat, 1,36 kg Acrylsäure und 0,68 kg EEP und wurde während 1,5 Stunden gleichmäßig zudosiert.

25

Es resultierte das Polyacrylatharz (A1) mit einem Festkörpergehalt von 79,2 % (eine Stunde, 130°C), einer Säurezahl von 31,1 mg KOH/g und einer Viskosität von 4,4 dPas (55 %ig in EEP).

## Herstellbeispiel 2

## Die Herstellung einer Polyesterharz-Vorstufe

In einem für Polykondensationsreaktionen geeigneten 4 Liter-Stahlreaktor wurden 1088 g Hydroxypivalinsäureneopentylglykolester, 120 g Phthalsäureanhydrid, 1268 g Xylophthalensäure, 21 g Butylethylpropandiol, 489 g Neopentylglykol und 113 g Xylol vorgelegt. Anschließend wurde aufgeheizt, und das Kondensationswasser wurde kontinuierlich entfernt, bis eine Säurezahl von 3,5 mg KOH/g erreicht war. Anschließend wurde mit EEP ein Festkörpergehalt von 79,7% eingestellt. Die Säurezahl des resultierenden Polyesterharzes (A2) betrug 4,4 mg KOH/g, die Viskosität 3,6 dPas (60 %ig in EEP).

### Herstellbeispiel 3

Die Herstellung eines erfindungsgemäß zu verwendenden, in Wasser dispergierten Polyurethanharzes (A3)

In einem für die Polyurethanharzsynthese geeigneten 4 Liter-Stahlreaktor wurden 749 g der Polyesterharz-Vorstufe des Herstellbeispiels 2, 6,6 g Ethylbutylpropandiol, 69 g Dimethylolpropionsäure und 318 g m-Tetramethylxylendiisocyanat vorgelegt und bei 110°C Produkttemperatur reagieren lassen, bis ein konstanter Isocyanatgehalt erreicht war. Danach wurden 101 g Trimethylolpropan in einer Portion zugesetzt, und es wurde bis zur Beendigung der Reaktion weiter erhitzt. Anschließend wurden 31,5 g EEP hinzugegeben. Nach 30minütigem Rühren wurde mit 36,7 g Dimethylethanolamin neutralisiert. Das resultierende Polyurethanharz (A3) wurde bei 90 bis 110°C in 1929,2 g 60°C warmem Wassers dispergiert. Die resultierende Dispersion war frei von Gelteilchen, homogen und

wies einen Festkörpergehalt von 36,1%, eine Säurezahl von 30,3 mg KOH/g und einen pH-Wert von 7,1 auf. Die Dispersionen war länger als vier Wochen bei 40°C lagerstabil.

## Beispiel 1

5

### Herstellung eines erfindungsgemäßen Beschichtungsmittels

#### 1.1 Die Herstellung der Komponente (I)

10 Zur Herstellung der Komponente (I) wurden die folgenden Bestandteile durch Mischen  
mittels eines Rührers (600 U/min) miteinander vermischt:

14 Gewichtsteile des Polyacrylatharzes (A1) des Herstellbeispiels 1,

15 3,6 Gewichtsteile Butylglykollacetat,

3,0 Gewichtsteile Butylglykol,

1,0 Gewichtsteile eines handelsüblichen Benetzungsmittels (Tensid S der Firma  
20 Biesterfeld),

0,2 Gewichtsteile eines Verlaufmittels auf Basis eines polyethermodifizierten  
Dimethylsiloxanpolymerisats (Byk<sup>®</sup> 331 der Firma Byk Gulden) und

25 0,6 Gewichtsteile eines fluorhaltigen Verlaufmittels (Fluorad<sup>®</sup> FC 430, 10 %ig in  
Butylglykollacetat, der Firma 3 M).

#### 1.2 Die Herstellung der Komponente (II)

30 Zur Herstellung der Komponente (II) wurden 2,9 Gewichtsteile Desmodur<sup>®</sup> VPLS 2102  
(Polyisocyanat vom Hexamethylendiisocyanat-Allophanat-Typ mit einem Isocyanatgehalt

von 20% und einer Viskosität von weniger als 400 mPas; Firma Bayer), 10,7 Gewichtsteile Tolonate HDTLV (Polyisocyanat vom Hexamethylendiisocyanat-Isocyanurat-Typ mit einem Isocyanatgehalt von 22,5% und einer Viskosität von weniger als 2000 mPas; Firma Rhone-Poulenc) und 1,6 Gewichtsteile Ethoxyethylpropionat miteinander vermischt.

### 1.3 Die Herstellung der Komponente (III)

Zur Herstellung der Komponente (III) wurden 34,5 Gewichtsteile deionisiertes Wasser, 0,45 Gewichtsteile Dimethylethanolamin, 1,9 Gewichtsteile eines handelsüblichen Entschäumers (Dapral® T210; Firma Akzo) und 17,5 Gewichtsteile der Polyurethanharzdispersion (A3) des Herstellbeispiels 3 miteinander vermischt.

### 1.4 Die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Komponente (III)

Die Herstellung des Polyacrylatharzes (A1) erfolgte in einem 4 Liter-Stahlreaktor mit Rührer, Rückflußkühler, 2 Monomerzuleufen und einem Initiatorzuleuf. Es wurden 385 g n-Butanol vorgelegt und auf 110°C erhitzt. Innerhalb von fünf Stunden wurden eine Mischung von 255 g Butylmethacrylat, 197 g Methylmethacrylat, 181 g Styrol, 113 g Methacrylester 13 (Methacrylsäurealkylester der Firma Rohm & Haas) und 215 g Hydroxyethylacrylat zudosiert. Nach 3,5 Stunden des ersten Monomerzuleufs wurde ein zweiter Monomerzuleuf aus 113 g Hydroxyethylmethacrylat und 58 g Acrylsäure gestartet und während 1,5 Stunden gleichmäßig zudosiert. Anschließend wurde während zwei Stunden nachpolymertisiert. Nach der Neutralisation mit 63 g Dimethylethanolamin wurde noch während 30 Minuten nachgerührt. Das resultierende neutralisierte Polyacrylatharz (A1-2) wurde in 1338 g deionisiertem Wasser dispergiert. Das organische Lösemittel wurde im Vakuum bis auf einen Restgehalt <1,5% abdestilliert. Nach der Einstellung des Festkörpergehalts mit deionisiertem Wasser auf 39,9% wurde die resultierende Dispersion charakterisiert. Ihr pH-Wert betrug 7,2, die Säurezahl 41,4 mg KOH/g. Sie zeigte ein strukturviskoses Verhalten.

Die Dispersion war zwar bei sorgfältiger sachgemäßer Handhabung oder unter Testbedingungen länger als vier Wochen bei 40 °C lagerstabil, indes kam es unter betrieblichen Bedingungen und/oder beim Transport häufig zum Befall durch Mikroorganismen, wodurch die Dispersion unbrauchbar wurde.

Die Dispersion wurde daher mittels eines Scheiben-Zerstäubungstrockners in ein trockenes, feinteiliges, festes Polyacrylat (A1) überführt, dessen Glasübergangstemperatur bei +52 °C lag. Das feinteilige, feste Polyacrylat (A1) war praktisch unbeschränkt lagerfähig und zeigte dabei keinen Befall durch Mikroorganismen. Selbst nach Monaten der Lagerung konnte es ohne Einschränkung für die Herstellung erfindungsgemäßer Beschichtungsmittel verwendet werden.

#### 1.5 Die Herstellung des erfindungsgemäßen Klarlacks

1.5 Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Klarlacks wurden in einem ersten Verfahrensschritt die vorstehend beschriebenen Komponenten (I) und (II) unter Rühren miteinander vermischt, wobei die Komponente (II) in die Komponente (I) eingeleitet wurde. Hierdurch resultierte die Mischung (I/II).

2.0 In einem zweiten Verfahrensschritt wurde die Komponente (IV) in der Komponente (III) aufgelöst bzw. dispergiert, wodurch die Mischung (III/IV) resultierte.

In einem Treffen Verfahrensschritt wurde die Mischung (I/II) unter Rühren zur Mischung (III/IV) hinzugegeben, wodurch der erfindungsgemäße Klarlack resultierte.

Zur Applikation wurde der erfindungsgemäße Klarlack durch Zugabe von Wasser auf eine Viskosität von 35 s (DIN 4-Becher) eingestellt.

#### 1.5 Die Herstellung erfindungsgemäßer Beschichtungen und Prüftafeln

5 Stahltafeln, welche in üblicher und bekannter Weise mit einem Elektrotauchlack und einem Füller beschichtet waren, wurden mit einem schwarzen Basislack in einer Stärke von 12 bis 15 Mikrometer beschichtet. Der Basislack wurde während zehn Minuten bei 80°C vortrocknet. Hiernach wurde der erfindungsgemäße Klarlack in verschiedenen Schichtdicken aufgetragen.

Hiernach wurden die Stahltafeln während 15 Minuten bei Raumtemperatur und während 10 Minuten bei 60°C getrocknet und anschließend bei 140°C eingebrannt.

10 Der Verlauf des Klarlacks war hervorragend, ebenso der optischen Gesamteindruck. Die Kohergenze lag bei ca. 60 Mikrometer, es traten nur wenige feine Nadelstiche auf.

15 Der Glanz wurde bei 20° nach DIN 67530 zu gehen 87 bestimmt.

Die Grauschleier wurden mit dem Haze-Meßgerät Microglass Haze der Firma Byk-Gardner gemessen; bei beiden Beispielen lag der Wert unter 20.

20 Die Benzinfestigkeit wurde wie folgt getestet: die lackierten Prüftafeln wurden während 24 Stunden bei 23°C an der Luft getrocknet. Hiernach wurden Filterpads mit einem Durchmesser von 2,3 cm auf die Prüftafeln gelegt. Mit einer Pipette wurden 0,75 ml Superbenzin (nicht älter als vier Wochen) auf die Filterpads geträufelt, wonach sofort mit 100 g schweren Gewichten belastet wurden. Nach fünf Minuten wurden die Gewichte und die Filterpads wieder entfernt. Das überschüssige Superbenzin wurde entfernt, und die Einwirkstellen wurden sofort auf Markierungen untersucht. Es waren keine Markierungen zu sehen.

*Erfindung*

1. Aus mindestens vier Komponenten bestehendes Beschichtungsmittel, enthaltend

- (I) eine Komponente, enthaltend mindestens ein oligomeres oder polymeres Harz mit funktionellen Gruppen, die mit Isocyanatgruppen reagieren, als Bindemittel (A),

- (II) eine Komponente, enthaltend mindestens ein Polyisocyanat als Vernetzungsmittel (F),

- (III) eine Komponente, welche Wasser enthält und im wesentlichen frei ist von hierin gelösten oder dispergierten Acrylatcopolymerisaten (A1), und

- (IV) eine feinteilige, feste Komponente, welche mindestens ein wasserlösliches oder dispergierbares, feinteiliges, festes Bindemittel (A) enthält.

*zusätzliche wasserlösliche Bindemittel*

2. Verfahren zur Herstellung einer Beschichtung aus einem aus mindestens vier Komponenten bestehenden Beschichtungsmittel durch Vermischen der Komponenten, Applizieren des resultierenden Beschichtungsmittels auf der zu beschichtenden Oberfläche und Aushärten der resultierenden Naßschicht, dadurch gekennzeichnet, daß man hierbei

- 1) mindestens eine Komponente (I), enthaltend mindestens ein oligomeres oder polymeres Harz mit funktionellen Gruppen, die mit Isocyanatgruppen reagieren, als Bindemittel (A), mit mindestens einer Komponente (II), enthaltend mindestens ein Polyisocyanat als Vernetzungsmittel (F), vermischt, wodurch die Mischung (VII) resultiert;

- 2) mindestens eine Komponente (III), welche Wasser enthält, mit mindestens einer feinteiligen, festen Komponente (IV), welche mindestens ein



wasserlösliches oder dispergierbares, festes Bindemittel (A) enthält, vermischt, wodurch die Mischung (III/IV) resultiert; wonach man entweder

3) die Mischung (I/II) in der Mischung (III/IV) oder

4) die Mischung (III/IV) in der Mischung (I/II) dispergiert und/oder löst, wodurch

5) das Beschichtungsmittel (I/II/III/IV) resultiert.

Das Beschichtungsmittel nach Anspruch 1 oder das Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die feinteilige, feste Komponente (IV) durch Sprühtrocknung oder Gefriertrocknung von Lösungen, Emulsionen oder Dispersionen der Bindemittel (A) oder Fällung von Bindemitteln (A) aus ihrer Lösung, Dispersion oder Emulsion, Emulsions- oder Fällungspolymerisation der Bindemittel (A) oder durch Vermahlen der Bindemitteln (A), herstellbar ist.

4. Das Beschichtungsmittel nach Anspruch 1 oder 3 oder das Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den funktionellen Gruppen, die mit Isocyanatgruppen reagieren, um Hydroxylgruppen handelt.

5. Das Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 1, 3 oder 4 oder das Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (III) mindestens ein Bindemittel (A) enthält.

6. Das Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 1 oder 3 bis 5 oder das Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (I) mindestens ein in Wasser lösliches oder dispergierbares Bindemittel (A) und/oder die Komponente (III) mindestens ein in Wasser gelöstes oder dispergiertes Bindemittel (A) enthalten.

7. Das Beschichtungsmittel oder das Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eines der Bindemittel (A) der Komponente (III) der in der Komponente (III) gelöst oder dispergierten Komponente (IV) entstammt.

5

8. Das Beschichtungsmittel oder das Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, das die Bindemittel (A) entweder

(i) funktionelle Gruppen, die durch Neutralisationsmittel und/oder Quaternisierungsmittel in Kationen überführt werden können, und/oder kationische Gruppen, insbesondere Sulfoniumgruppen,

10

oder  
(ii) funktionelle Gruppen, die durch Neutralisationsmittel in Anionen überführt werden können, und/oder anionische Gruppen, insbesondere Carbonsäure- und/oder Carboxylatgruppen,

15

und/oder  
(iii) nichtionische hydrophile Gruppen, insbesondere Poly(alkylenether)-Gruppen,

20

enthalten.

25

9. Das Beschichtungsmittel oder das Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Bindemittel (A) Carbonsäure- und/oder Carboxylatgruppen (ii) enthalten.

30

10. Das Beschichtungsmittel oder das Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (I), (III) und/oder (IV) als Bindemittel (A)

(A1) mindestens ein in einem oder mehreren organischen, gegebenenfalls wasserverdünnbaren Lösemitteln lösliches oder dispergierbares, Hydroxylgruppen und Carbonsäure- und/oder Carboxylatgruppen enthaltendes Acrylatcopolymerisat (A1) mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht  $M_n$  zwischen 1000 und 30.000 Dalton, einer OH-Zahl von 40 bis 200 mgKOH/g und/oder

(A2) mindestens ein in einem oder mehreren organischen, gegebenenfalls wasserverdünnbaren Lösemitteln lösliches oder dispergierbares, Hydroxylgruppen und Carbonsäure- und/oder Carboxylatgruppen enthaltendes Polyesterharz (A2) mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht  $M_n$  zwischen 1000 und 30.000 Dalton, einer OH-Zahl von 30 bis 250 mgKOH/g und einer Säurezahl von 5 bis 150 mgKOH/g und/oder

(A3) mindestens ein in einem oder mehreren organischen, gegebenenfalls wasserverdünnbaren Lösemitteln lösliches oder dispergierbares, Hydroxylgruppen und Carbonsäure- und/oder Carboxylatgruppen enthaltendes Polyurethanharz (A3) mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht  $M_n$  zwischen 1000 und 30.000 Dalton, einer OH-Zahl von 20 bis 200 mgKOH/g und einer Säurezahl von 5 bis 150 mgKOH/g

enthalten.

11. Das Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 1 oder 3 bis 10 oder das Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß in der Komponente (III) ein Teil der Bindemittel (A) in Pulverslurry-Teilen vorliegen.

11. Das Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten (I) und/oder (III) als weiteres Vernetzungsmittel (F) mindestens eine Epoxidverbindung mit mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül, mindestens ein Aminoplastharz, mindestens ein blockiertes Polysocyanat, mindestens ein Tris(alkoxycarbonylamino)triazin, mindestens ein Siloxan und/oder mindestens ein beta-Hydroxyalkylamid enthalten und/oder daß die Komponente (II) mindestens ein blockiertes Polysocyanat als weiteres Vernetzungsmittel (F) enthält.

12. Verwendung der Beschichtungsmittel gemäß einem der Ansprüche 1 oder 3 bis 11 oder des Verfahrens gemäß einem der Ansprüche 2 bis 11 in der Autoserienlackierung, der Reparaturlackierung, insbesondere der Autoreparaturlackierung, und der Beschichtung von Kunststoffen als Decklacke und/oder Füller.

13. Autoserien- und Autoreparaturlackierungen, Beschichtungen von Kunststoffen, Decklacke und Füller, herstellbar aus Beschichtungsmitteln gemäß einem der Ansprüche 1 oder 3 bis 11 und/oder mit Hilfe des Verfahrens gemäß einem der Ansprüche 2 bis 11.

14. Gegenstände, insbesondere Automobile, welche Autoserien- und Autoreparaturlackierungen, Beschichtungen von Kunststoffen, Decklacke und/oder Füller gemäß Anspruch 13 enthalten.

Aus mindestens vier Komponenten bestehendes Beschichtungsmittel, Verfahren zu seiner Herstellung sowie seine Verwendung

## Zusammenfassung

5

Aus mindestens vier Komponenten bestehendes Beschichtungsmittel, enthaltend eine Komponente (I), enthaltend mindestens ein oligomeres oder polymeres Harz mit funktionellen Gruppen, die mit Isocyanatgruppen reagieren, als Bindemittel (A), eine Komponente (II), enthaltend mindestens ein Polyisocyanat als Vernetzungsmittel (F), eine Komponente (III), welche Wasser enthält und im wesentlichen frei ist von hierin auflösen oder dispergierten Bindemitteln (A), und eine feinteilige, feste Komponente (IV), welche mindestens ein wasserlösliches oder dispergierbares, feinteiliges, festes Bindemittel (A) enthält; sowie ein Verfahren zur Herstellung einer Beschichtung aus einem aus

10

mindestens vier Komponenten bestehenden Beschichtungsmittel, bei dem man (1) mindestens eine Komponente (I), enthaltend mindestens ein oligomeres oder polymeres Harz mit funktionellen Gruppen, die mit Isocyanatgruppen reagieren, als Bindemittel (A), mit mindestens einer Komponente (II), enthaltend mindestens ein Polyisocyanat als Vernetzungsmittel (F), vermischt, wodurch die Mischung (I/II) resultiert; (2) mindestens eine Komponente (III), welche Wasser enthält, mit mindestens einer feinteiligen, festen Komponente (IV), welche mindestens ein wasserlösliches oder dispergierbares, feinteiliges, festes Bindemittel (A) enthält, vermischt, wodurch die Mischung (III/IV) resultiert; wonach

15

man entweder (3) die Mischung (I/II) in der Mischung (III/IV) oder (4) die Mischung (III/IV) in der Mischung (I/II) dispergiert und/oder löst; die resultierende Mischung (I/II/III/IV) auf die zuzubeschichtende Oberfläche appliziert und die Naßschicht härtet.

20

25

